

Best Available Copy

특2001-005561

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
G06G 9/08

(11) 공개번호 특2001-005561
(43) 공개일자 2001년06월15일

(21) 출원번호 10-2000-0055463
(22) 출원일자 2000년09월21일
(30) 우선권주장 99-330977 1999년11월22일 일본(JP)
(71) 출원인 다이니폰-알키 카가쿠 고교 가부시키가이샤 오쿠무라 고조
일본국 도쿄도 이테바시쿠 사카시타 3조메 35번 58교
(72) 발명자 감바야시 히데키
일본국사이타마켄마게 오시혼초3조메5-11
니카무라 마사노부
일본국사이타마켄와리비시주오1조메17-30루네와리비709교
고가와라 도시로
일본국사이타마켄마와쓰키시이와쓰키5085-1
아마마전지
일본국사이타마켄우라와시미나미우라와1조메4-1604교
(74) 대리인 김원호, 송만호

실시예구: 열음

(54) 정전하 화상 현상용 토너 및 이것을 사용한 화상 형성 방법

요약

본 발명은 폭 넓은 정착 속도, 특히 20m/분, 또한 30m/분을 넘는 고속으로 현상 및 정착이 행해지는 용도로, 넓은 온도 영역의 오프셋 저항 성능과 정착 성능을 양립시키며 또한 정착 화상의 내마모성, 내박리성이 우수한 정전하 화상 현상용 토너를 제공하는 것이며, 상기 토너는 폴리에스테르 수지, 착색제 및 미형제를 함유하여 이루어지고, 일정 하중 압출형 세관식 레오미터에 의한 유출 캐시 온도(Tf)가 70~105℃, 유출 종료 온도(Tend)가 120~144℃이다.

도표도

도1

식2의a

토너, 정전하 화상 현상용 토너, 화상 형성 방법

발명자

도면의 간단한 설명

도 1은 일정 하중 압출형 세관식 레오미터의 실시예부의 구조를 도시한 모식도.
도 2는 증강법에 의한 유출 곡선의 일례.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자 사진법, 정전(靜電) 기록법 또는 정전 인쇄법에 사용하는 정전하 화상 현상용 토너에 관한 것이다.

전자 사진법으로는 미국 특허 제2,297,691호, 일본국 특공조(特公昭) 42-23910호 공보 및 일본국 특공조 43-24748호 공보 등에 각종 방법이 기재되어 있지만, 통상은 광 도전성 감광체 등의 정전 잠상(潛像)을 지지체 상에 대전 노광에 의해 정전 잠상을 형성하고, 이어서 이 정전 잠상을, 바인더 수지 중에 착색제를 함유하는 토너 조성물에 의해서 현상하여, 얻어진 토너 상(像)을 전사지(轉寫紙) 등의 지지체에 전사, 정

학하여 가시 화상을 형성하는 방법이 일반적이다.

이러한 정전 화상 현상법을 이용하는 장치로 복사기 또는 프린터를 들 수 있으며, 그 처리 속도는 메이커 및 종발에 따라 상이하지만, 예를 들어 A4지의 처리 매수로 환산하면 오피스용 프린터로 30매/분 정도, 오피스용 복사기로 60~100매/분 정도의 처리 속도를 가지는 장치가 많다. 특히, 근래의 현상 장치의 고속화에 따라 처리 속도가 A4지 세로 방향 환산으로 100매/분, A4지 가로 방향 환산으로 140매/분, 정 확 속도는 30mm/분에 상당하는 고속기로 이행되고 있다.

또, 전력 절약화에 동반하여 토너의 정착에 드는 열량은 계속 감소되는 추세에 있어 정착시에 히트 롤로 부터 주어지는 열량이 적어지고, 히트 롤에 의한 가압 시간이 단축되기 때문에 양호한 샤프 펠트성, 저온 정착성이 불가결하게 되고 있다.

또한, 고속기에서도 문제 발생시에는 현상 화상이 장시간 히트 롤과 접촉하여 지나친 열량에 노출될 가능 성이 높아 충분한 한 오프셋 저항성이 필요하게 된다.

따라서, 여기에서 사용되는 정전화 화상 현상용 토너에는 현상 및 전사 성능 과 관계되는 마찰 대전 및 전 기 저항 등의 전기적 성질과, 정착 성능 및 오프셋 저항 성능 등과 관계되는 열적 성질, 유동성 및 경 도 등의 분체(粉體)로서의 역학적 성질 면에서, 그 사용 조건에 대응한 적절한 수준이 요구되고 있다.

종래, 분체 토너용 수지 재료로 폴리에스테르, 폴리스티렌, 스티렌(메타)아크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌부티덴 공중합체, 에폭시 수지 등이 연구되어 사용되고, 수지의 상세한 설계에 관해서는 그 사용 조건에 따라 여러 제안이 이루어져 왔다.

특히, 히트 롤에 의해 정착을 행하는 토너용 수지에 대해서는 정착 성능과 오프셋 저항 성능의 향상을 목 적으로 한 수많은 설계 예가 알려져 있으며, 가열 용융시의 점탄성(粘彈性) 거동을 개선하기 위해 또는 온도 변화에 대한 용융 점도 변화를 억제하기 위해, 분자를 분포의 확대, 가교 구조의 부여, 고무 탄성 재료 적용 등 여러 기술이 검토되어 왔다.

최근에는 히트 롤 정착시의 에너지 절감화 또는 고속화에 따른 저온 정착 성능에 대한 요구의 높아져 폴 리에스테르 수지가 주목받고 있다.

지금까지의 연구에서, 폴리에스테르 수지를 히트 롤 정착용 수지로서 사용할 수 있음이 널리 알려져 있다. 예를 들면, 일본국 특공소 52-25420호, 일본국 특공소 53-17496호, 일본국 특공소 55-49305호, 일본국 특개소(特開) 55-38524호, 일본국 특개소 57-37353호, 일본국 특개소 58-11952호 등의 각 공보가 있 다.

그러나, 종래 제안되어 있는 이들 발명으로는 한 오프셋 저항성을 개선하려 한 경우, 수지의 연화점이나 분자량을 높일 수밖에 없게 되어, 클드 오프셋 저항성 및 저온 정착성이 악화한다. 또, 반대로 클드 오프 셋 저항성 및 저온 정착성을 개선하려 한 경우, 수지 연화점 또는 유리 전이점을 낮추게 되어 한 오프 셋 저항성 및 블록킹 저항성이 악화한다.

토너에는 상기의 상반되는 성질을 교형이 맞게 잘 양립시킬 것이 요구되지만, 오프셋 저항성, 정착 강도, 대전성 등의 성능은 그 토너를 사용하는 정전 화상 현상 장치 및 사용 환경에 따라 크게 다르기 때문에 목적에 따른 성능 설계가 필요하다.

이러한 수지의 열적 특성, 점도 특성 등의 성능을 간편히 측정하는 수단으로서, 일정 하중(定荷重) 압출형 세관식 레오미터가 있다.

일정 하중 압출형 세관식 레오미터는 용융물이 세관을 통과할 때의 점성 저항을 측정하는 것으로, 구체적 으로는 시마즈 세이시쿠쇼 제조의 플로우데스터 CFT-500을 들 수 있다.

본 측정 장치의 실린더부의 구조를 도 1에 도시한다.

도면에서 부호 1은 피스톤, 부호 2는 실린더, 부호 3은 히터, 부호 4는 다이, 부호 5는 다이 프레스, 부 호 6을 시료를 각각 나타낸다.

이 장치를 사용한 승온법(昇溫法)에 의한 측정은, 시험 시간의 경과에 따라 일정한 비율로 승온하면서 시 료를 가열하는 것으로, 시료 6이 고체역(固體域)으로부터 전이역, 고무상 탄성역을 거쳐 유동역에 도달하기까지 의 과정을 연속적으로 측정할 수 있다. 이 장치에 의해 유동역에서의 각 온도의 전단(剪斷) 속도, 점도 를 간편히 측정할 수 있다.

승온법에 의한 유동 곡선을 도 2에 도시한다.

A 영역(연화 곡선)은 시료 6이 압축 가중을 받아 변형되어 내부 공극이 점차로 감소되어 가는 단계를 나 타낸다.

B점은 내부 공극이 소실되어 불균일한 응력 분포를 가진 채 외관이 균일한 1개의 투명체 또는 상(相)이 되는 온도이며, 고체역으로부터 전이역으로의 변곡점(變曲點)을 나타낸다. 이 온도를 연화 온도(Ts)로 정의한다.

BC 영역(점성 곡선)은 유한한 시간 내에서는 피스톤(1)의 위치에 명료한 변화가 없으며, 또한 다이(4)로 부터 시료(6)가 유출되기 시작하기까지의 영역을 나타내고, 시료(6)의 고무상 탄성역을 포함한다. 결정 성 고분자의 경우는 이 영역이 짧고, 연화 온도는 다음 항의 유출 개시 온도에 가까운 값을 나타낸다.

D점은 점도의 저하에 의해, 다이(4)로부터 시료(6)가 유출되기 시작하는 온도를 나타내고, 이 온도를 유 출 개시 온도(Tib)로 정의한다.

CDE 영역(유출 곡선)은 다이(4)로부터 시료(6)가 유출되는 영역을 나타내고, 불가역적(不可逆的)인 점성 유동이 주로 이루어진다.

1/2법에 의한 용융 온도(T1/2)는 유출 곡선의 Tib와 유출 종료 온도 Tend 사이의 피스톤 스트로크의 1

/ 2점의 온도를 나타낸 것이다.

여기에서 규정되는 연화 온도(T_s), 유출 개시 온도(T_{fb}), 1/2점에 의한 용융 온도($T_{1/2}$), 유출 종료 온도(T_{end})는 모두 정착시의 오프셋 저항성, 저온 정착성에 영향을 주지만, 어느 쪽인가 하면, 연화 온도(T_s), 유출 개시 온도(T_{fb})는 저온 정착성, 콜드 오프셋 저항성에 대해 크게 기여하고, 1/2점에 의한 용융 온도($T_{1/2}$), 유출 종료 온도(T_{end})는 한 오프셋 저항성, 본쇄성에 대해 크게 기여한다.

이러한 측정법에 의해 얻어진 점도 특성에 기초하여 이루어진 발명으로는 예를 들어 일본국 특개평 11-190913호가 있다. 이 공보에 기재된 토너는 한 오프셋 저항성은 뛰어나지만, 상기한 바와 같은 고속기에서는 충분한 정착 성능을 얻기 어려워, 정착 속도가 20m/분 또는 30m/분을 넘는 고속기에 충분히 대응할 수 있으며 넓은 온도 영역에서의 오프셋 저항 성능, 저온 정착 성능을 양립시키는 폴리메스테르 토너는 얻어지지 않았다.

상기 공개 공보의 실시예에서는 고속 복사기(리코사 제조 FT8200)를 사용하여 토너의 화상 평가를 실시하고 있지만, 상기 복사기의 처리 속도는 A4 환산으로 80매/분이며, 정착 속도로는 약 16m/분이다.

또, 한편으로 정착시의 하트 롤로부터의 박리성을 부여하여 오프셋의 발생을 방지하기 위하여 토너 중에 미형제(微粉劑)를 함유시키는 기술도 병행되어 연구되어 왔다. 지금까지는 폴리프로필렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스 등의 합성 왁스가 주로 검토되어 왔지만, 일본국 특개평 1-238672호, 일본국 특개평 3-5764호, 일본국 특개평 5-119509호 등에는 몬탄 왁스(montan wax), 카르나우바 왁스(carnauba wax), 라이스 왁스 등의 천연 왁스를 사용한 예가 제시되어 있다.

대전 제어제에 대해서도 지금까지 여러 가지가 검토되어 있고, 각각의 현상방식, 감광체의 구성에 따라 정(+) 대전성의 대전 제어제, 부(-) 대전성의 대전 제어제가 선택되어 왔다. 예를 들면 고속 근대구성인 셀라 감광체를 사용한 기구에 사용되는 정(+) 대전성 토너에 사용되는 대전 제어제로는 니크로신계 염료, 4급 암모늄염 화합물 등이 알려져 있다. 이들 정(+) 대전성 대전 제어제를 단독으로 또는 조합하여 사용한 예로는 일본국 특개평 1-259371호, 일본국 특개평 3-7948호, 일본국 특개평 5-119509호, 일본국 특개평 10-246991호 등이 있다.

그러나, 이들 각 공보에도 전술한 현상 방식에서 요구되는 모든 특성, 즉 고속 인쇄시의 현상 및 전사 성능과 관계되는 마찰 대전 및 전기 저항 등의 전기적 성질과, 정착 성능 및 오프셋 저항 성능 등과 관계된 열적 성질, 유동성 및 경도 등의 분체로서의 역학적 성질을 만족시키는 발명은 개시되어 있지 않다.

또, 근래에는 프린터, 복사기 등으로부터 발생하는 유해 물질이나 토너 속에 포함되어 있는 중금속류를 극도로 저감시키는 것이 환경 대책상 필요하게 되었다. 프린터, 복사기 등으로부터 발생하는 유해 물질은 토너 속에 포함되어 있는 불순물이 열 정착시에 휘발되어 환경으로 유출되는 것이며, 지금까지의 토너는 그와 같은 유해 물질의 함유량 또는 발생에 대해서 충분히 배려하여 설계되어 있다고는 할 수 없다. 또한 토너 속에 포함되어 있는 중금속류 또는 유해 물질은 그 종류, 구조에 따라 인쇄시의 비화상부의 오염이나 토너의 비산을 일으키기 쉬워 토너의 인쇄 특성이라는 면에서도 배려되어야 한다. 특히 고속 인쇄 용도의 기구에서는 단위 시간당 열 정착되는 토너의 양이 많기 때문에, 통상의 프린터, 복사기 용도 이상으로 환경 오염대책 및 인쇄 품질에 대한 배려를 강구해 둘 필요가 있지만, 이러한 점에 대해서 충분한 대책이 이루어진 토너에 관한 발명은 이루어져 있지 않다.

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 폭 넓은 정착 속도, 특히 20m/분, 또한 30m/분을 넘는 고속으로 현상 및 정착이 행해지는 용도로, 넓은 온도 영역에서의 오프셋 저항 성능과 정착 성능을 양립시키며 또한 정착 화상의 내마모성, 내박리성이 우수한 정전하 화상 현상용 토너를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또, 본 발명의 다른 목적은 2성분 현상제용 토너로서 사용했을 때의 고속 인쇄, 특히 20m/분, 또한 30m/분을 넘는 고속 인쇄시에도 마찰 대전 성능 및 전기 저항 등이 변동되지 않고 안정된 현상 및 전사 성능을 나타내는 근대 구성의 수명이 긴 정전하 화상 현상용 토너를 제공함에 있다.

또, 본 발명의 다른 목적은 2성분 현상제용 토너로서 사용했을 때의 고속 인쇄, 특히 20m/분, 또한 30m/분을 넘는 고속 인쇄시에도 양호한 유동성을 나타내고, 토너 보급 후에는 캐리어와 신속하게 혼합되어 연속하게 소정의 대전률에 도달함으로써, 바탕지 오염이 없는 고품위, 고화질의 인쇄 화상이 얻어지는 정전하 화상 현상용 토너를 제공함에 있다.

또, 본 발명의 다른 목적은 토너 속의 중금속 함유량 및 다환식 방향족 탄화수소 함유량을 극도로 억제하고, 또한 고속 인쇄, 특히 20m/분, 또한 30m/분을 넘는 고속 인쇄시에도 유해 휘발 성분의 발생을 극도로 억제하여 바탕지 오염이나 토너 비산이 없는 고품위, 고화질의 인쇄 화상이 얻어지는 정전하 화상 현상용 토너를 제공함에 있다.

본 발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 연구를 거듭한 결과, 본 발명에 도달하였다.

즉, 본 발명은 폴리메스테르 수지, 착색제 및 미형제를 함유하여 이루어지는 토너로서, 상기 토너의 일정한 비중, 압축형 세관식 레오미터에 의한 유출 개시 온도(T_{fb})가 70℃~105℃, 유출 종료 온도(T_{end})가 120℃~144℃인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 정전하 화상 현상용 토너는 폭 넓은 정착 속도, 특히 고속으로 현상 및 정착이 행해지는 용도로, 보다 광범위한 온도 영역에서 양호한 정착 특성, 오프셋 저항성이 얻어지며 또한 정착 화상의 내마모성, 내박리성이 우수하다. 또, 충분한 역학적 강도를 가지기 때문에 현상 장치 내에서의 캐리어와의 마찰에 견디며, 스펀트 캐리어 및 토너 비산을 발생시키지 않고 바탕지 오염이 없는 고품위, 고화질의 인쇄 화상을 안정되게 얻을 수 있다.

연화 온도(T_s) 및 유출 개시 온도(T_{fb})는 너무 고온이면 저온 정착성이 악화되어 콜드 오프셋이 발생하기 쉬워진다. 또, 너무 저온이면 보존 안정성이 저하되어 핫 오프셋이 발생하기 쉬워진다.

따라서, 본 발명의 정전하 화상 현상을 토너의 연화 온도(T_s)는 60~80℃인 것이 바람직하고, 60~75℃인 것이 더욱 바람직하며, 유출 개시 온도(T_{fb})는 70~105℃인 것이 바람직하고, 85~100℃인 것이 더욱 바람직하다.

또, 1/2벌에 의한 용융 온도($T_{1/2}$) 및 유출 종료 온도(T_{end}) 모두 너무 고온이면 분쇄성이 악화되어 생산성이 저하되기 때문에, 1/2벌에 의한 용융 온도($T_{1/2}$)는 110~140℃가 바람직하고, 120~140℃인 것이 더욱 바람직하며, 유출 종료 온도(T_{end})는 120~144℃가 바람직하고, 125~144℃가 더욱 바람직하다.

본 발명에서 규정하는 일정 하중 압출형 세판식 레오미터에 의한 T_s , T_{fb} , $T_{1/2}$, T_{end} 는 하기의 조건하에서 측정함으로써 얻어지는 값이다.

〈일정 하중 압출형 세판식 레오미터의 측정 조건〉

- 피스톤 단면적 1cm²
- 실린더 압력 0.98MPa
- 다이 길이 1mm, 다이 홀 직경 1mm
- 측정 개시 온도 50℃
- 승온 속도 6℃/min
- 시료 중량 1.5g

또, 당연히지만 본 발명에서 규정하는 상기 T_s , T_{fb} , $T_{1/2}$, T_{end} 의 값은 측정 조건에 따라 변동된다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 예를 들어 상기에 기재한 일본국 특개평 11-190913호에서 설정하고 있는 바와 같이, 상기 측정 조건 중에서 승온 속도를 10℃/min으로 하면, 6℃/min에서의 측정치에 대하여 T_s , T_{fb} , $T_{1/2}$, T_{end} 의 각 값은 5~8℃ 상승하는 것을 알 수 있었다.

본 발명의 정전하 화상 현상을 토너의 바인더 수지로는 토너 배합물로 상기 용융 특성을 나타내는 것이면 특별히 분자 구조나 조성이 한정되지 않으며 예를 들면 하기에 예로 드는 디카르본산과 디올을 통상의 방법으로 합성하여 얻어지는 수지를 사용할 수 있다.

(1) 디카르본산류

디카르본산으로는 예를 들면 무수 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르소프탈산, 아디핀산, 말레인산, 무수 말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 시트론산, 헥사히드로 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 시클로헥산디카르본산, 호박산, 말론산, 글루탈산, 아제라인산, 세바진산 등의 디카르본산 또는 그 유도체 또는 그 에스테르화물을 들 수 있다.

(2) 디올류

또, 디올로는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리로필렌글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 비스페놀 A, 폴리옥시에틸렌 (2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 및 그 유도체, 폴리옥시프로필렌 (2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌 (2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌 (2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌 (6)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌 (2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌 (2,4)2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌 (3,3)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 및 그 유도체, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌옥사이드, 랜덤공중합체 디올, 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 블록공중합체 디올, 에틸렌옥사이드-테트라하이드로퓨란 공중합체 디올, 폴리카프로락톤디올 등을 들 수 있다.

(3) 3가 이상의 다가 단량체

또, 상기의 디카르본산 및 디올과 함께, 예를 들면 트리메리트산, 무수 트리메리트산, 피로메리트산, 무수 피로메리트산 등의 3관능 이상의 다가 카르본산 또는 그 유도체 또는 그 에스테르화물을 들 수 있고, 또는 소르비톨, 1,2,3,6-헥산테트라올, 1,4-소르비탄, 펜타에리트리올, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,5-펜탄트리올, 글리세린, 2-메틸프로판트리올, 2-메틸-1,2,4-부탄트리올, 트리메티콜에탄, 트리메티콜프로판, 1,3,5-트라이메틸벤젠 등의 3관능 이상의 다가 알콜을 들 수 있고, 또는 크레솔노볼락형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 에폭시기를 가지는 비닐 화합물 중합체, 또는 공중합체, 에폭시화 레졸, 시클로세론, 촉합물, 부분 에폭시화 폴리부타디엔 등의 5가 이상의 에폭시 화합물을 들 수 있고, 또한 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 글리세린트리글리시딜에테르, 트리메티콜프로판트리글리시딜에테르, 트리메티콜에탄트리글리시딜에테르, 펜타에리트리올테트라글리시딜에테르 등의 2~4가 에폭시 화합물 등을 필요에 따라서 사용할 수 있다.

본 발명에서의 폴리에스테르 수지는 촉매의 존재하에서 상기 원료 성분을 사용하여, 탈수 축합 반응 또는 에스테르 교환 반응을 행함으로써 얻을 수 있다. 이 때의 반응 온도 및 반응 시간은 특별히 한정되지 않지만, 통상 150~300℃에서 2~24시간이다.

상기 반응을 행할 때의 촉매로는, 예를 들면 산화 마연, 산화 제1 주석, 테트라부틸티타네이트, 모노부틸 주석옥사이드, 디부틸주석옥사이드, 디부틸주석디라우레이트, 파라톨루엔술폰산 등을 적당하게 사용할 수 있다.

본 발명에서의 토너용 바인더 수지로는 지금까지 예시해 온 화합물 및 제조 방법을 이용하여 본 발명에서 규정하는 토너의 용융 특성을 만족시키는 것이면 특별히 분자 구조 등이 한정되지 않지만, 그 중에서

도 특히 바람직한 실시예로는 다음의 방법이 있다.

즉, 본 발명의 정전하 화상 현상을 토너의 바인더 수지로 가장 바람직한 실시예는, 직쇄상 또는 가교 구조를 가지는 제1 폴리에스테르 수지(A) 이하 수지(A)라고 함)와 가교 구조를 가지는 제2 폴리에스테르 수지(B) 이하 수지(B)라고 함)의 혼합 시스템을 사용함으로써, 각 수지에 기능을 분담시켜 고속기용 토너로서 충분한 성능을 발휘시키는 방법이다.

상기 방법에서는, 수지(A)에 주로 열드 오프셋 저항성, 저온 정착성을 담당하게 하고, 수지(B)에 주로 핫 오프셋 저항성, 강인성을 담당하게 하는 것이다.

또, 수지(A) 및 수지(B)는 상기 성능을 만족시킨다면, 구조 중에 THF 불용분(不溶分)이 존재할 수도 있다. 본 발명에서 말하는 THF 불용분이란 합성한 수지 분말 1g을 전용 여지(濾紙)에 취하고, THF를 용매로서 속속레이팅 환류 장치로 8시간 환류한 후의 여지 상의 잔사(殘渣)를 말한다. 또, 본 발명에서 말하는 가교 구조란 폴리에스테르 주쇄가 가지가 갈라진 형상으로 되어 있는 분기 구조 및 폴리에스테르 주쇄가 그들로 형성으로 결합된 구조 모두를 포함한다. 통상, 분기 구조의 폴리에스테르에서 본 발명에서 정의하는 THF 불용분의 함유율은 0%이며, 그들로 구조가 커짐에 따라 THF 불용분의 함유율은 커진다.

수지(A)로 사용하는 직쇄상 폴리에스테르 수지는, 상기 디카르복산류(1)와 디올류(2)를 탈수 축합함으로써 얻을 수 있다. 또, 분기 또는 가교 구조를 가진 수지(A) 또는 수지(B)는 또한 3개 이상의 다가 단량체(3)를 적당하게 사용함으로써 얻을 수 있다.

미상과 같은 관점에서 일정 하중 압출형 세관식 레오미터에 의한 각 온도 특성을 고려하면, 수지(A)의 연화 온도($T_s(A)$), 유출 개시 온도($T_{fb}(A)$), 1/2법에 의한 용융 온도($T_{1/2}(A)$)와, 수지(B)의 유출 개시 온도($T_{fb}(B)$), 1/2법에 의한 용융 온도($T_{1/2}(B)$), 유출 종료 온도($T_{end}(B)$)가 특히 중요해지는 것이다.

구체적으로는, 수지(A)의 연화 온도($T_s(A)$)는 50~80°C의 것이 바람직하고, 그 중에서도 60~75°C의 범위가 더욱 바람직하다.

또한, 연화 온도($T_s(A)$)와 유출 개시 온도($T_{fb}(A)$)의 차이가 작은 경우는 고결정성 때문에 분쇄성이 나빠지며 또한 방각시의 열 이력(履歴)에 의해서 결정성에 차이가 발생하여 토너의 용융 특성에 영향을 주게 되고, 또 그 차이가 큰 경우는 사프 멜트성이 줄어들기 때문에 저온 정착성이 악화되므로 5~20°C의 것이 바람직하다.

1/2법에 의한 용융 온도($T_{1/2}(A)$)는 70~130°C의 범위인 것이 바람직하고, 80~120°C의 범위인 것이 더욱 바람직하다.

전술한 이유로부터, 유출 종료 온도($T_{end}(A)$)에 대해서는 주로 수지(B)의 $T_{end}(B)$ 가 토너 특성에 크게 영향을 주기 때문에, 수지(A)의 $T_{end}(A)$ 는 특별히 한정되지 않지만, 양자의 혼합 시스템을 고려하면 80~140°C의 범위인 것이 바람직하고, 90~130°C 범위인 것이 더욱 바람직하다.

미러한 성능에 의해 규정되는 수지는 연화 온도가 낮으며 또한 결정성이 높기 때문에, 히트 롤에 의한 정착 프로세스에서 히트 롤의 저온화 또는 프로세스 속도의 고속화에 의해, 부여되는 열 에너지가 감소한 경우에도 충분히 용융되어 열드 오프셋 저항성 및 정착 강도가 우수한 성능을 발휘한다.

한편, 연화 온도(T_s)에 대해서는 주로 수지(A)의 $T_s(A)$ 가 토너 특성에 크게 영향을 주기 때문에, 수지(B)의 $T_s(B)$ 는 특별히 한정되지 않지만, 양자의 혼합 시스템을 고려하면 60~100°C의 범위인 것이 바람직하고, 그 중에서도 70~90°C의 범위가 더욱 바람직하다.

또, 수지(B)의 연화 온도($T_s(B)$)와 유출 개시 온도($T_{fb}(B)$)의 차이가 지나치게 작은 경우에는, 정착 프로세스에서 용융된 토너의 점도가 저하되어 용융된 토너층의 내부 응집력이 급격히 저하되어 핫 오프셋이 발생하기 쉬워지기 때문에, 30°C 이상인 것이 바람직하고, 40°C 이상인 것이 더욱 바람직하다.

또한, 수지(B)의 1/2법에 의한 용융 온도($T_{1/2}(B)$) 및 유출 종료 온도($T_{end}(B)$)가 모두 지나치게 낮은 경우에는, 핫 오프셋이 발생하기 쉬워지고 또 지나치게 높은 경우에는 분쇄성이 악화되어 생산성이 저하되기 때문에, $T_{1/2}(B)$ 는 130~210°C의 것이 바람직하며, 140~200°C인 것이 더욱 바람직하고, 유출 종료 온도($T_{end}(B)$)는 140~220°C인 것이 바람직하며, 150~210°C인 것이 더욱 바람직하다.

미러한 성능에 의해 규정되는 수지는 고온 탄성 경향이 강하며 또한 높은 용융 점도를 가지기 때문에, 정착 프로세스에서의 가열 용융시에도 용융된 토너층의 내부 응집력이 유지되고 핫 오프셋이 잘 발생하지 않으며 또한 정착 후에도 그 강인함으로 인해 우수한 내마찰성을 발휘한다.

수지의 유리 전이 온도(T_g)에 대해서 설명하면, T_g 가 지나치게 낮은 경우에는 내열(耐熱) 보존성, 열충격 저항성이 저하되고, 또 지나치게 높은 경우에는 저온 정착성에 영향을 미치기 때문에 본 발명에 사용되는 수지(A)와 수지(B)의 유리 전이 온도는 양자를 혼합 시스템으로 한 수지의 경우 또는 양자 각각 단독인 경우 어느 쪽이나 45~75°C인 것이 바람직하고, 그 중에서도 T_g 가 50~75°C인 것이 특히 바람직하다.

수지(A)와 수지(B)를 밸런스가 양호하게 배합함으로써 넓은 온도 영역에서의 오프셋 저항 성능과 정착 성능을 충분히 만족시키는 토너를 제공할 수 있다.

수지(A)와 수지(B)의 중량 비율 $M(A)/M(B)$ 이 지나치게 작은 경우에는 정착성에 영향을 미치고, 또 지나치게 큰 경우에는 오프셋 저항성에 영향을 미치기 때문에 1/9~9/1인 것이 바람직하고, 2/8~8/2인 것이 더욱 바람직하고, 3/7~7/3인 것이 가장 바람직하다.

또, 수지(A)와 수지(B)의 1/2법에 의한 용융 온도를 각각 $T_{1/2}(A)$, $T_{1/2}(B)$ 로 했을 때 $T_{1/2}(A) < T_{1/2}(B)$ 이면 되지만, 특히 저온 정착성과 오프셋 저항성 양립의 관점에서, 또 수지간의 점도 차이에서 오는 문제를 발생시키지 않고 용융 혼련을 행할 때에 균일하게 혼합하기 쉽게 하기 위해서는 $T_{1/2}(B) = T_{1/2}(A)$ 의 범위는 20~120°C인 것이 바람직하고, 30~110°C인 것이 더욱 바람직하다.

수지(A)의 THF 가용분(可溶分)의 분자량으로는 중량 평균 분자량(M_w)이 3000~50000이 바람직하고, 4000

~300000이 더욱 바람직하다. M_w/M_n 은 8 이하인 것이 바람직하고, 4 이하인 것이 더욱 바람직하다. M_w 가 3000 미만인 경우에는 토너가 응집 현상을 발생시키기 쉬워 보존시나 인자(印字)시에 문제가 되기 쉽고, M_w 가 50000을 넘는 경우에는 정착성이 악화된다. 수지(B)로는 THF 가용분의 M_w 는 60000~400000, M_w/M_n 은 10 이상인 것이 바람직하다. M_w 가 60000 이하인 경우에는 토너가 정착시에 오프셋 현상을 발생시키기 쉽고, M_w 가 400000을 넘는 경우에는 정착성이 악화된다.

또 산가(酸價)에 대해서 설명하면, 수지(A)의 경우나 수지(B)의 경우에도 용출성의 증대에 의한 대전량의 저하를 발생시키지 않고 보존성, 현상성의 관점에서 보면, 20 이하가 바람직하고, 그 중에서도 10 이하인 것이 특히 바람직하다.

본 발명에서 사용할 수 있는 착색제로는 주지된 것을 들 수 있다. 흑색계 착색제로는 제법에 의해 분류되는 머니스 블랙(fumace black), 채널 블랙(channel black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 서멀 블랙(thermal black), 램프 블랙(lamp black) 등의 카본 블랙(carbon black)을 들 수 있고, 청색계 착색제로는 프타로시아닌(phthalocyanine)계의 C. I. Pigment Blue 15-3, 인단소론계의 C. I. Pigment Blue 60 등을 들 수 있고, 적색계 착색제로는 키나크리돈계의 C. I. Pigment Red 122, 이조계의 C. I. Pigment Red 22, C. I. Pigment Red 48, C. I. Pigment Red 48, C. I. Pigment Red 57, 1 등을 들 수 있고, 황색계 착색제로는 아조계의 C. I. Pigment Yellow 12, C. I. Pigment Yellow 13, C. I. Pigment Yellow 14, C. I. Pigment Yellow 17, C. I. Pigment Yellow 97, C. I. Pigment Yellow 155, 이소인드린논계의 C. I. Pigment Yellow 110, 벤조이미다졸론계의 C. I. Pigment Yellow 151, C. I. Pigment Yellow 154, C. I. Pigment Yellow 180 등이 있다. 착색제의 함유량은 1중량부에서 20중량부의 범위내에 있다. 이들 착색제는 1종 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

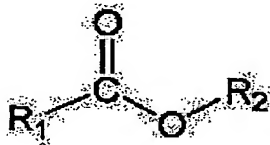
이들 중에서도 특히 카본 블랙을 사용하는 경우에는 디환식 방향족 탄화수소 함유량이 15ppm 이하인 카본 블랙을 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 다환식 방향족 탄화수소 함유량이 12ppm 이하인 카본 블랙이다. 이와 같은 카본 블랙으로는 Regal 330, Regal 330R, Vulcan XC-72, Vulcan XC-72R, Black Pearls-L, Black Pearls 1300, Mogul-L(이상, 카본 스페셜티 케미컬즈, 임크 제조), Raven 5750, Raven 5250, Raven 3500, Raven 780(이상, 클럼비카본 제조), Mitsubishi #0025, Mitsubishi #44(이상, 미쓰비시가카부 제조)가 있다. 디환식 방향족 탄화수소에는 벤조피렌, 안트라센, 벤조피렌 페난스렌, 피렌 등이 있고, 이들은 발암성 물질이다. 또, 이들 화합물을 15ppm 이상 함유하는 카본 블랙을 토너용 착색제로 사용하면 대전량의 저하가 일어나 비화상부의 오염이나 토너의 비산이 발생하기 쉬워진다.

또, 본 발명의 정전하 화학 현상을 토너에 사용되는 미형제는 공지된 폴리프로필렌 왁스, 폴리메틸렌 왁스, 변성 폴리올레핀 왁스, 고급 지방산 에스테르, 피셔트룰수 왁스, 그래프트 중합 왁스, 고급 지방족 알콜, 아미드계 왁스, 천연 왁스 등을 사용할 수 있지만, 그 중에서도 고급 지방산 에스테르 화합물 및/또는 지방족 알콜화합물 및/또는 피셔트룰수 왁스를 주성분으로 하는 왁스를 주성분으로 하는 미형제는 폴리에스테르 수지 중에서의 분산성이 양호하고, 또 미형성, 슬라이드성이 양호하여 바람직하다. 이들 왁스를 토너 중에 첨가하는 경우, 같은 양의 폴리프로필렌 왁스, 폴리메틸렌 왁스 등 폴리올레핀계 왁스와 비교하여 보다 양호한 핫 오프셋 저항성, 정착 강도가 얻어진다.

또, 추가로 이들 왁스는 히트 블 정착시의 오프셋 현상을 방지하는 미형제로서의 작용 이외에, 다수 매, 장시간의 인쇄에도 캐리어 표면에 부착되지 않고 토너에 안정된 대전을 부여하며, 비산 토너의 발생 등이 없어 고품위, 고정체도의 화상 인쇄를 가능하게 한다.

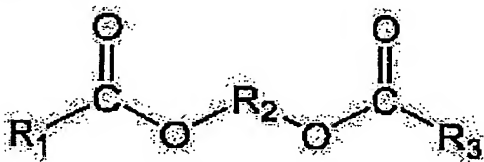
고급 지방산 에스테르 화합물 및/또는 지방족 알콜 화합물을 주성분으로 하는 왁스로는 카르나우바 왁스, 몬테게 에스테르 왁스, 리머스 왁스, 팜라중 왁스, 리놀린 왁스 또는 하기 일반식 4 내지 8로 나타내어지는 화합물이 있다.

[일반식 4]



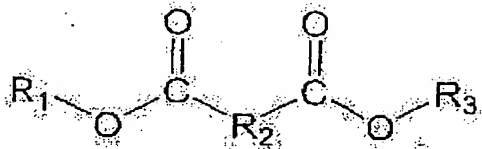
(R₁ 및 R₂는 탄소수 1~40의 탄화수소기이며, 적어도 어느 하나가 탄소수 12 이상의 쇠장 탄화수소기를 나타냄).

[일반식 5]



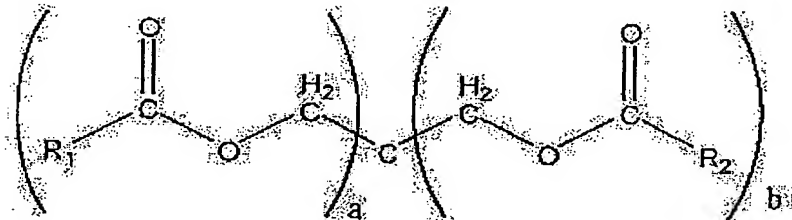
(R₁, R₂ 및 R₃는 탄소수 1~40의 탄화수소기이며, 적어도 어느 하나가 탄소수 12 이상의 쇠장 탄화수소기를 나타냄)

[일반식 6]



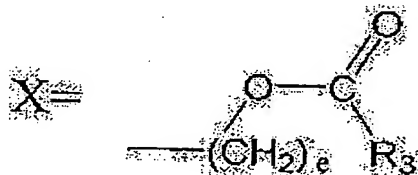
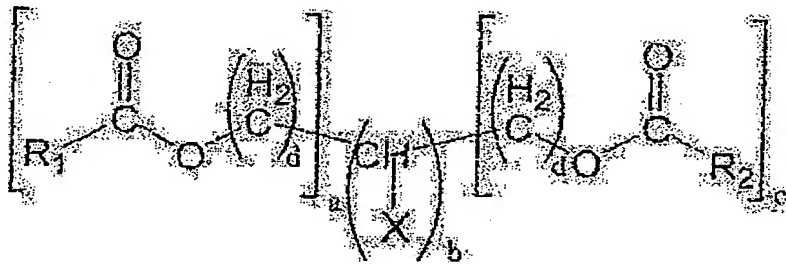
(R₁, R₂ 및 R₃는 탄소수 1~40의 탄화수소기이며, 적어도 어느 하나가 탄소수 12 이상의 생장 탄화수소기를 나타냄)

[일반식 7]



(R₁는 탄소수 12~40의 탄화수소기, R₂는 탄소수 1~40의 탄화수소기이고, 또 a+b=4이며, a는 1~4의 정수를 나타내고, b는 0~3의 정수를 나타냄)

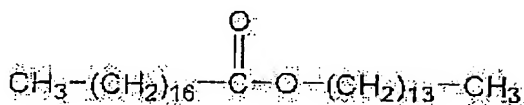
[일반식 8]



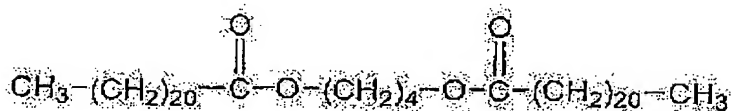
(R₁, R₂ 및 R₃는 탄소수 1~40의 탄화수소기이며, 적어도 어느 하나가 탄소수 12 이상의 생장 탄화수소기이고, 또 a 및 c는 0~2의 정수이며, a+c=2이고, b는 1~4의 정수이며, d는 1 또는 2이고, 또한 e=d, 1임)

상기 일반식으로 나타내어지는 약스의 구체적인 예로는 다음의 화합물이 있다.

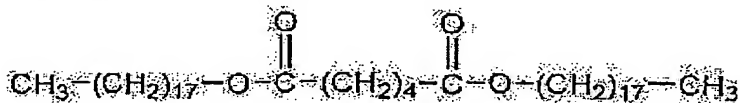
[왁스 1] : 일반식 4의 구체적인 예



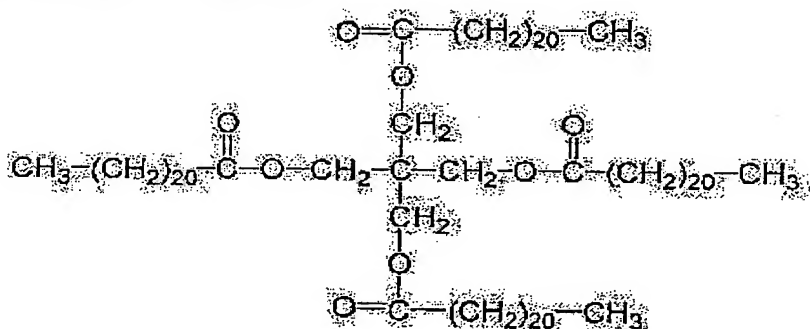
[왁스 2] : 일반식 5의 구체적인 예



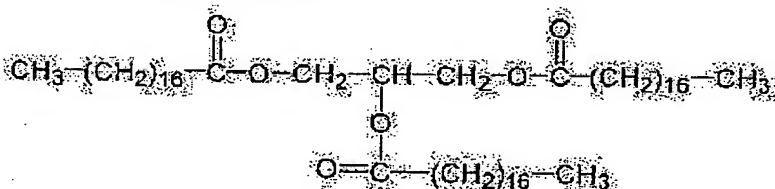
[왁스 3] : 일반식 6의 구체적인 예



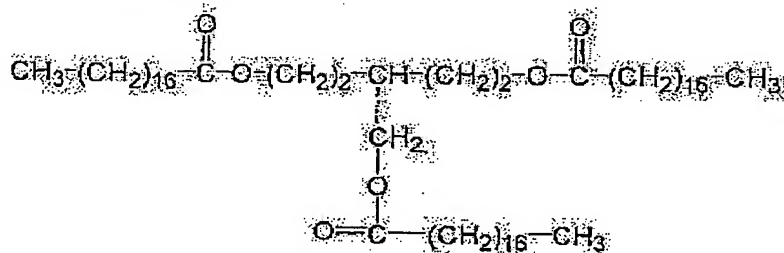
[왁스 4] : 일반식 7의 구체적인 예



[왁스 5] : 일반식 8의 구체적인 예



[왁스 6] : 일반식 8의 구체적인 예



또, 카르나우바 왁스로는 정제(精製)에 의해 유리 지방산을 제거한 탈유리지방산형 카르나우바 왁스를 사용하는 것이 바람직하다. 탈유리지방산형 카르나우바 왁스의 산가로는 8 이하가 바람직하고, 산가 5 이하가 더욱 바람직하다. 탈유리지방산형 카르나우바 왁스는 종래의 카르나우바 왁스보다 미세 결정이 되어, 플리에스테르 수지 중에서의 분산성이 향상된다. 몬탄게 에스테르 왁스는 광물로부터 정제된 것이며, 정제에 의해 카르나우바 왁스와 같이 미세 결정이 되어, 플리에스테르 수지 중에서의 분산성이 향상된다.

모탄계 에스테르 왁스에서는 산가가 특히 30 이하인 것이 바람직하다. 또, 라미스 왁스는 살거 왁스를 정제한 것으로 산가는 13 이하인 것이 바람직하다.

패각충 왁스는 패각충(별명 백랍충(白蠟蟲))의 유충이 분비하는 왁스 형상 성분을, 예를 들면 열탕에 녹여 상층을 분리한 후 냉각 고화하여 얻거나, 또는 삼기 과정을 되풀이함으로써 얻을 수 있다. 이러한 수단에 의해 정제된 패각충 왁스는 고체 상태에서 백색이며, 매우 날카로운 용점을 나타내어 본 발명의 토너용 왁스로 적합하다. 정제에 의해 산가는 10 이하가 되고, 토너용으로 바람직한 것은 5 이하이다.

리놀린 왁스는 양월에 부착되는 왁스 형태 물질을 정제하고 탈수한 것으로, 산가로는 8 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하고, 산가 5 이하가 더욱 바람직하다.

지방족 알콜 화합물을 조성분으로 하는 이형제는 파라핀, 올레핀 등의 산화반응에 의해 얻어지는 고급 알콜을 조성분으로 하는 것을 들 수 있다.

지방족 알콜을 조성분으로 하는 이형제는 예를 들면 「유니린 425」, 「유니린 550」, (이상 페트로리이트(주)), 「NPS-9210」, 「파라플 5070」 (이상 니폰세이로(주)) 등을 들 수 있다.

피셔트루슈 왁스로는 사를 왁스가 적합하다.

사를 왁스는 단단하고 결정성의 왁스이며 또한 용점에 비해서는 저점도의 것을 특징으로 하고, 사를 왁스 H, H2, H6, C1, C2, C3, C4, C2N3, 미립자 타입의 H1, N6, SPRAY 30, SPRAY 40, 산화 타입의 사를 왁스 A, A2, A3, A6, A7, A14 등이 존재하지만, 이 중에서도 사를 왁스 C1, C2, C3, C4, C2N3 등의 C 시리즈인 것이 본 발명에서 가장 적합하여 바람직하다.

미상의 구체적인 예 중에서도 특히 산가 8 이하의 카르나우바 왁스, 패각충 왁스 및 펜타에리스리톨의 테트리메틸에스테르인 왁스 4가 본 발명에서 사용할 수 있는 가장 바람직한 왁스이다.

본 발명의 왁스로는 용점이 65~130℃의 범위에 있는 것이 오프셋 저항성 대해 크게 기여하여 특히 바람직하다.

이형제는 단독으로 사용하거나 조합시켜 사용할 수도 있으며, 바인더 수지에 대하여 0.3~15중량부, 바람직하게는 1~5중량부 함유시킴으로써 양호한 정착 오프셋 성능이 얻어진다. 0.3중량부보다 적으면 오프셋 저항성이 손상되고, 15중량부보다 많으면 토너의 유동성이 악화되며 또 캐리어 표면에 부착됨으로써 스펙트 캐리어가 발생하여 토너의 대전 특성에 악영향을 주게 된다.

또, 폴리이미드 왁스, 그래프트 중합 왁스, 변성 폴리올레핀 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스 등의 합성 왁스도 본 발명의 왁스와 병용하여 사용할 수 있다.

본 발명에서는 필요에 따라 임의의 전하 제어제를 사용할 수 있다.

본 발명에 사용되는 정(+) 대전성 전하 제어제는 토너에 정(+) 대전성을 부여하는 화합물이라면 특별히 한정되지 않지만, 트리페닐메탄계 염료, 니그로신계 염료, 4급 암모늄염, 4급 암모늄기 및/또는 아미노기를 함유하는 수지인 것이 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 사용하는 것 이외에, 2종 이상의 대전 제어제를 병용할 수도 있다. 정(+) 대전성 제어제로는 하기의 상품을 들 수 있지만, 예시한 것에 한정되지 않는다.

트리페닐메탄계 염료로는 예를 들면 「OIL BLUE」 (오리엔트가가쿠(주)), 「Copy Blue PR」 (크리리안트(주)) 등을 들 수 있다.

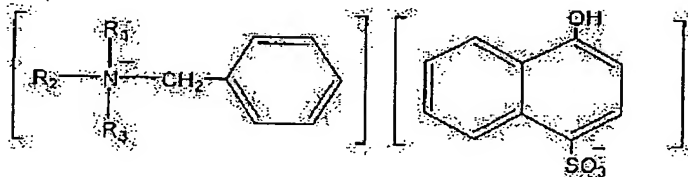
니그로신계 염료로는 「NIGROSINE BASE EX」, 「OIL BLACK BS」, 「BONTORON N-D1」, 「BONTORON N-04」, 「BONTORON N-07」, 「BONTORON N-21」 (이상 오리엔트가가쿠(주)) 등을 들 수 있다.

4급 암모늄염 화합물로는 「BONTORON P-51」 (오리엔트가가쿠(주)), 「TP-302」, 「TP-610」, 「TP-415」 (이상 호도가미가가쿠(주)) 등을 들 수 있다.

4급 암모늄기 및/또는 아미노기를 함유하는 수지로는 「PCA-201-PS」 (후지쿠리카세이(주)) 등을 들 수 있다.

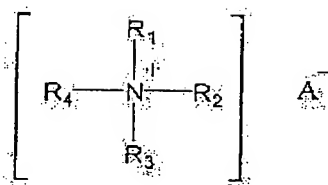
4급 암모늄염 화합물로는 하기 일반식 1, 일반식 2, 일반식 3 중에서 선택되는 적어도 일종인 것이 특히 바람직하다. 일반식 1의 화합물에는 본토론 P-51 (오리엔트가가쿠 제조)이 있고, 일반식 2의 화합물에는 TP-302, TP-415, TP-610 (호도가미가가쿠 제조)이 있다.

[일반식 1]



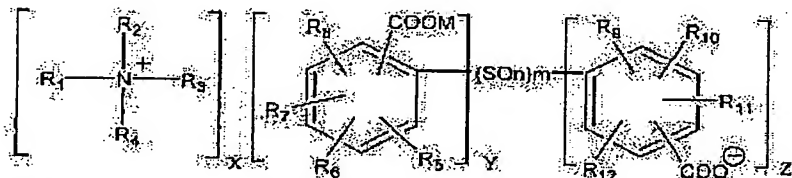
(식 중에서, R1~R3는 C₁₂H₂₅ 기를 나타내고, 단, n은 1~10의 정수를 나타내며, 또 R1~R3는 같거나 상이할 수 있음).

[일반식 2]



(식 중에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~22개의 알킬기 또는 알케닐기, 탄소수 1~20개의 비치환 또는 치환 방향족기, 탄소수 2~20개의 아릴킬기를 나타내고, A^- 는 폴리브렌산 음이온 또는 텅스텐산 음이온, 폴리브렌 또는 텅스텐 원자를 포함하는 헤테로폴리산 음이온을 나타냄)

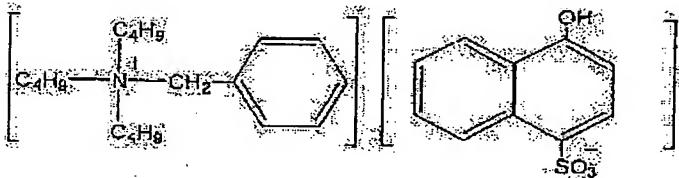
[일반식 3]



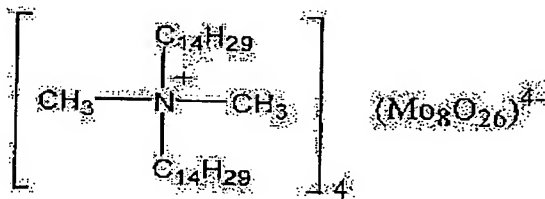
(식 중에서, m 은 1, 2 또는 3을 나타내고, n 은 0, 1 또는 2를 나타내며, M 은 수소 원자 또는 1가의 금속 이온이며, X 및 Z 는 1 또는 2를 나타내고, Y 는 0 또는 1을 나타내며, 또한 $X=1$ 일 때 $Y=1$, $Z=1$ 이 되고, $X=2$ 일 때 $Y=0$, $Z=2$ 가 되며, $R_1 \sim R_4$ 는 수소, 탄소수 1~30의 직쇄상 또는 분기된 포화 또는 불포화 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕실렌기, 일반식 $(-C_2 \sim C_5 \text{의 알킬렌} - O)_n - R$ (단, R 은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 아실기이며, n 은 1~10의 정수임)으로 나타내어지는 폴리알킬옥실렌기를 나타내고, R_5 , R_6 , R_7 는 수소 또는 탄소수 1~30의 직쇄상 또는 분기된 포화 또는 불포화 알킬기 또는 일반식 $(-CH_2 - CH_2 - O)_n - R$ (단, R 은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 아실기이며, n 은 1~10의 정수임)으로 나타내어지는 옥시메틸기, 또한 탄소수 5~12의 단핵 또는 다핵 지환식 잔기(殘基), 단핵 또는 다핵 방향족 잔기 또는 방향 지방족 잔기를 나타냄)

보다 구체적으로는 다음의 각 화합물이 있다.

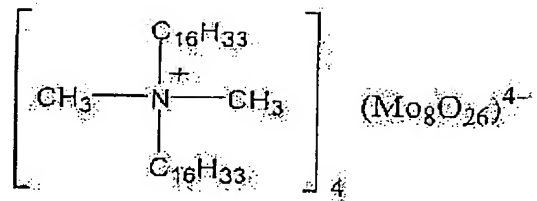
(1-1)



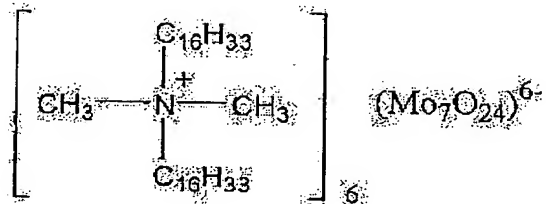
(2-1)



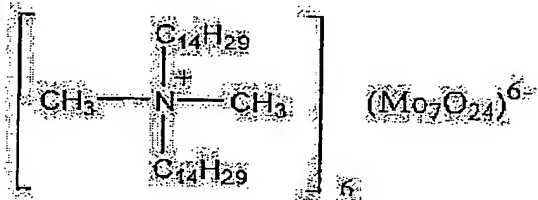
(2-2)



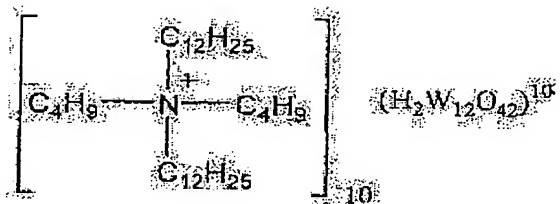
(2-3)



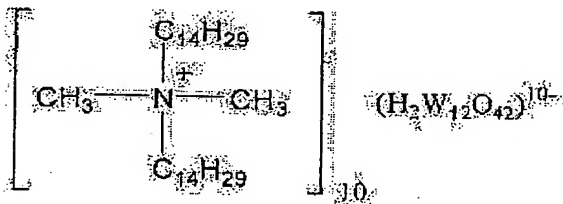
(2-4)



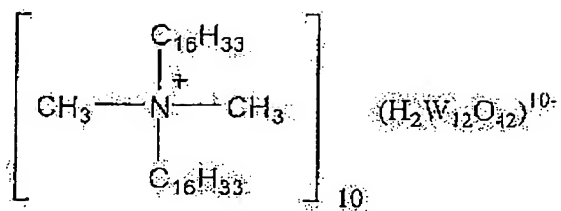
(2-5)



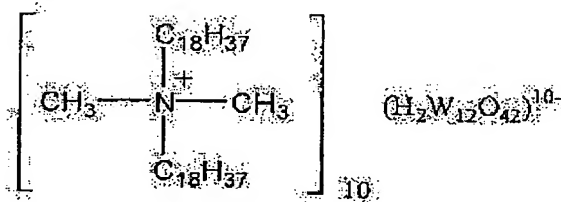
(2-6)



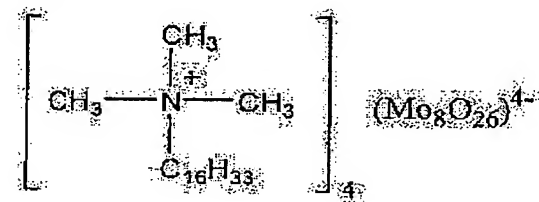
(2-7)



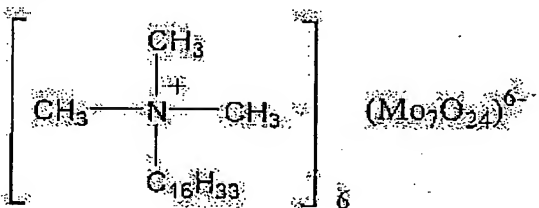
(2-8)



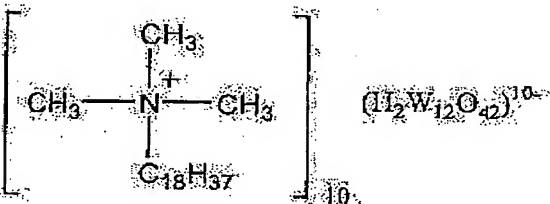
(2-9)



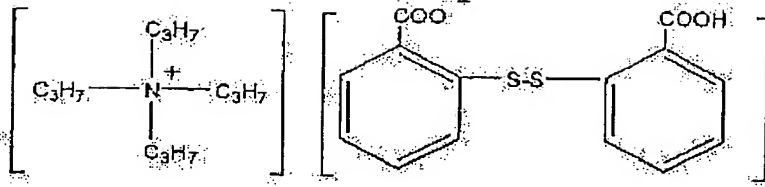
(2-10)



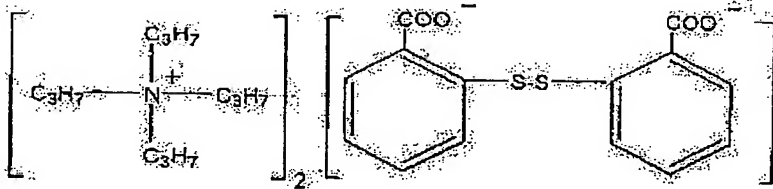
(2-11)



(3-1)



(3-2)



이상, 예지한 전하 제어제는 2중 미상을 병용하여 사용할 수도 있다. 예를 들면, 니그로신계 염료와 4급 암모늄염 화합물을 병용하는 경우는 사용 비율이 1/7~9/1인 것이 바람직하고, 2/8~8/2인 것이 더욱 바람직하다.

니그로신계 염료는 정(+) 대전 부여 능력이 높고, 4급 암모늄염 화합물은 대전의 균일성, 안정성이 우수하다. 양자를 병용함으로써 연속 인쇄시에 바래지 않은 전명한 인쇄 화상이 안정되게 얻어진다.

본 발명의 토너 중에 잔류하는 휘발성 아민 함유량은 150ppm 이하가 바람직하다. 휘발성 아민 함유량은 본 발명의 기술적 효과를 최대한으로 하는 데는 0ppm이 가장 바람직하지만, 통상은 0을 넘어서 150ppm 이하가 된다. 보다 바람직하게는 0을 넘어 100ppm 이하가 적당하다. 150ppm보다 많은 경우는 연속 복사시의 바래짐, 오염(백지부위의 토너 부착)이 일어나기 쉬워진다. 또, 복사나 프린터 사용시에 발생하는 휘발성 화학 물질은 독성, 악취 문제 등의 관점에서 그 발생의 제어, 관리가 필요하며, 그러한 환경상의 배려로부터도 토너 속에 잔류하는 휘발성 아민 함유량은 150ppm 이하가 바람직하다.

휘발성 아민 성분의 발생 원인은 여러 가지가 있지만, 원래 휘발성 아민을 포함하거나 또는 열 분해에 의해 휘발성 아민을 발생시키는 4급 암모늄염 구조를 가지는 정(+) 대전성 전하 제어제와 주된 발생원이다. 따라서, 토너 속에 잔류하는 휘발성 아민 함유량을 상기 범위로 하기 위한 수단으로는 휘발성 아민 성분의 함유량이 적거나 또는 열 분해 등에 의해 휘발성 아민을 발생시키지 않는 4급 암모늄염 구조를 가지는 정(+) 대전성 전하 제어제를 사용하거나 또는 하기의 강제 탈기 처리를 하는 것이 유효하다.

강제 탈기 처리의 일례로는 토너 용융 혼련시의 휘발성 아민 성분의 제거를 들 수 있다. 특히, 토너의 각 원료를 혼합하여 용융 혼련하기 전에, 전하 제어제를 바인더 수지 중에 고농도가 되도록 배합하고, 이것을 분산 처리하는 예비 혼련(일반적으로는 마스터 배치 처리라고 불리는 공점)시에 강제 탈기 처리를 행하는 것이 휘발성 아민 성분의 저감에 매우 효과적이다.

본 발명에서는 4급 암모늄염 화합물로 상기 화합물 중에서 특히 (1-1), (2-1), (3-1), (3-2)의 화합물을 바람직하게 사용할 수 있지만, (1-1) 화합물을 사용하는 경우에는 열 분해에 의해 트리부틸아민이 발생할 가능성이 있어 상기 강제 탈기 처리에 의해 함유량을 극도로 낮출 필요가 있다.

또, 본 발명에서는 니그로신계 전하 제어제를 바람직하게 사용할 수 있지만, 이 경우에도 휘발성 아민 함유량이 보다 적거나 상기 성분을 포함하지 않는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 니그로신계 전하 제어제에서의 휘발성 아민으로는 아닐린을 들 수 있다. 아닐린이 함유되어 있는 경우에 그것을 저감시키는 방법으로는 상기 4급 암모늄염 화합물 중의 휘발성 아민량을 줄이는 수법과 마찬가지로 강제 탈기 처리가 유효하다. 본 발명의 토너 중의 아닐린 함유량으로는 10ppm 이하인 것이 바람직하다. 그 이상이면, 악취를 느끼게 되고 또 바래지거나 토너 비산이 발생하기 쉬워진다.

또한, 본 발명에서 바람직하게 사용할 수 있는 4급 암모늄염의 예로 (2-1)의 화합물이 있다는 것을 이미 기재하였지만, 상기 화합물을 사용하는 경우에는 토너 중의 함유량을 클리브덴 원자로의 환산으로 5000mg/kg 이하로 하는 것이 바람직하고, 3500mg/kg 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 5000mg/kg 이상에서는 바래지거나 토너 비산이 발생하기 쉽고, 또 클리브덴이 중금속이라는 점에서 토너 중에 다량 포함되어 있는 것은 바람직하지 않다.

본 발명에 사용되는 부(-) 대전성 전하 제어제는 토너에 부(-) 대전성을 부여하는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 아조계 금속 착체(염), 살리실산계 금속 착체(염), 벤질산 금속 착체(염), 타트라페닐 금속 착체(염), 카릭소아렌형 페놀계 착합물, 환상 폴리사카라이드, 수지계 대전 제어제인 것이 바람직하다.

아조계 금속 착체(염)로는 'BONTORON S-34', 'BONTORON S-44' (이상 오리엔트가카쿠(주)) 등을 들 수 있다.

살리실산계 금속 착체(염)로는 'BONTORON E-81', 'BONTORON E-84', 'BONTORON E-88' (이상 오리엔트가카쿠(주)) 등을 들 수 있다.

벤질산 금속 착체로는 「LR-147」, 「LR-297」(일본칼릿(주)) 등을 들 수 있다.

테트라페닐계 금속 착체로는 「COPY CHARGE NX」(크라리안토(주)) 등을 들 수 있다.

카릭스아렌형 화합물로는 「BONTORON E-89」, 「BONTORON F-21」(이삼 오리엔트가가쿠(주))를 들 수 있다.

환상 폴리사카라이드로는 「COPY CHARGE NCA」(크라리안토(주))를 들 수 있다.

수지계 대전 제어제로는 「FCA-1001-NS」(후지쿠라가제이(주)), 「COPY LEVEL NCS」(크라리안토(주)) 등을 들 수 있다.

또, 구조는 명확하지는 않지만 호도가야가가쿠 제조의 「TN-105」도 무색의 부(-) 대전 제어제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

전하 제어제의 함유량은 바인더 수지 100중량부당 0.3~10중량부 사용하는 것이 바람직하고, 1~5중량부 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

본 발명에서의 점전하 화상 현상을 토너는 삼기와 같은 폴리메스테르 수지로 이루어지는 바인더 수지, 착색제, 미형제, 대전 제어제를 필수 성분으로 하여 구성되지만, 기타 첨가제를 포함하도록 할 수도 있다.

일례로서 예를 들면 금속 비누, 스테아린산 아민 등의 활제(滑劑)를, 연미제로서 예를 들면 산화 세를, 탄화규소 등을 사용할 수 있다.

또, 착색제의 일부 또는 전부를 자성(磁性) 분말로 치환한 경우에는 자성 1성분 현상을 토너로 사용할 수 있다. 자성 분말로는 철, 코발트, 니켈 등의 강자성 금속 또는 마그네타이트, 헤마타이트, 페라이트 등의 합금이나 화합물의 분말이 사용된다. 이들 자성 분말은 필요에 따라 유기 구조 또는 티탄 화합물 등에 의해 소수화 처리한 것도 바람직하게 사용된다. 자성 분말의 함유량은 토너 중량에 대하여 15~70중량%가 바람직하다.

본 발명의 토너는 특정한 제조 방법에 의하지 않고 매우 일반적인 제조 방법에 의해 얻을 수 있지만, 예를 들면 수지와 착색제와 대전 제어제를 수지의 용점(融着點) 이상으로 용융 혼련한 후, 분쇄하여 분급(分級)함으로써 얻을 수 있다.

구체적으로는 예를 들면 삼기의 수지, 착색제, 미형제 및 대전 제어제를 필수성분으로 하여 용융 혼련을 행하기 전에 미리 현상액 및 미형제 등에 의해 균일하게 혼합한다. 이 혼합의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 원하는 균일함이 얻어지도록 몇 개의 단계로 나뉘어 혼합할 수도 있다. 여기에서 사용하는 착색제 및/또는 대전 제어제는 수지 중에 균일하게 분산되도록 미리 플러싱 처리 또는 수지와 고농도로 용융 혼련한 마스터 배치를 이용할 수도 있다.

삼기 혼합물을 2중, 3중, 가압 니더 또는 2중 압출기 등의 혼련 수단에 의해 혼합한다. 이 때, 수지 중에 착색제 등이 균일하게 분산되면 되며, 그 용융 혼련의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 통상 80~180℃에서 30초~2시간이다. 혼련물은 통상 플러싱 벨트, 롤러 등에 의해 냉각하지만 냉각 조건에 따라 미형제의 분산 상태가 변화되기 때문에 원하는 분산 상태가 되도록 냉각 조건을 설정할 수 있다.

또, 필요에 따라 미세 분쇄 공정에서의 부하의 경감 및 분쇄 효율의 향상을 목적으로 한 조분쇄(粗粉碎)를 한다. 조분쇄에 사용하는 장치, 조건은 특별히 한정되지 않지만, 로트프렉스, 파라페라이저 등에 의해 3mm 이하 패스 이하의 입경으로 조분쇄하는 것이 일반적이다.

미세서, 터보 밀, 큐리프트론 등의 기계식 분쇄기, 소용돌이식 제트 밀, 카운터 제트 밀, 충돌판식 제트 밀 등의 에어식 분쇄기로 미세 분쇄하여 종력 분급기 등에 의해 분급하는 방법을 들 수 있다. 미세 분쇄 및 분급 장치, 조건은 원하는 입경, 입경 분포, 입자 형상이 되도록 선택, 설정하면 된다.

토너를 구성하는 입자의 체적 평균 입경은 특별히 제한되지 않지만 통상 5~15 μ m가 되도록 조정된다.

통상, 이와 같이하여 얻어진 토너에 대해서는, 외부 첨가제가 예를 들면 현상액, 미서 등의 혼합기를 사용하여 혼합된다.

본 발명에서는 토너의 유동성 향상, 대전 특성 개량 등 토너의 표면 개질(改質)을 위해 여러 가지 첨가제(외부 첨가제라고 함)를 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 외부 첨가제로는 예를 들면 미산화 규소, 산화 티탄, 알루미늄 등의 무기 미분체(微粉體) 및 미를 실리콘 오일 등의 소수화 처리제로 표면 처리한 것, 수지 미분체 등이 사용된다.

그 중에서도 외부 첨가제로서 바람직하게 사용되는 것으로는, 미산화 규소를 각종 폴리옥시알킬산이나 실란, 커퍼링제 등으로 표면 처리한 소수성(疎水性)을 가지는 실리카 등을 들 수 있다.

구체적으로는 다음과 같은 상품명으로 시판되어 있는 것이 있다.

AEROSIL: R972, R974, R202, R805, R812, RX200, RY200, R809, RX50, RA200HS, RA200H(니혼아에로젤(주))

WACKER: HDK H2000, H2050, H3050, HWK2150(와카케미카루즈(주))

Nipsil: SS-10, SS-15, SS-20, SS-50, SS-60, SS-100, SS-50B, SS-50F, SS-10F, SS-40, SS-70, SS-72F, (닛폰실리카고교(주))

CABOSIL: TS-500, TS-530, TS-610, TS-720, TG-808F, TG-709F, TG-810G, TG-811F, TG820F(카보스페셜티 케미칼즈, 잉크)

등이다.

또, 산화티탄은 친수성 그레이드일 수도 있고, 육탈실란 등으로 표면 처리한 소수성 그레이드인 것일 수

도 있다. 예를 들면, 하기와 같은 상품명으로 시판되어 있는 것이 있다.

산화 티탄 T805(데구사(주)), 산화티탄 P25(니폰아에로질(주)) 등이다.

또, 알루미늄으로는 산화 알루미늄 C(데구사(주)) 등을 들 수 있다.

이상에 예시한 것 중에서도 부피 밀도가 100g/l 이하이고 BET 표면적이 100~250m²/g인 소수성 실리카를 사용하는 것이 바람직하고, 부피 밀도가 80g/l 이하이고 BET 표면적이 120~230m²/g인 소수성 실리카가 더욱 바람직하다. 또한, 핵사메틸디실라잔, 아미노실란 및/또는 환상 실라잔으로 표면 처리된 소수성 실리카가 가장 바람직하다.

부피 밀도가 100g/l 이상, 또는 BET 표면적이 100m²/g 이하인 소수성 실리카는 본 발명에서 목적으로 하는 2성분 현상제용 토너로 사용했을 때의 고속 인쇄, 특히 20m/분, 또한 30m/분을 넘는 고속 인쇄시에 양호한 유동성을 나타내지 않는다. 그러므로, 토너 보급시에는 캐리어와 빠르게 혼합되지 않아 급속하게 소정의 대전량에 도달할 수 없어 바람직지 않으며 토너 비산이 발생한다. 또, 인쇄 화상에서도 화선 주변부가 흐려져 인쇄 화상이 선명하지 않게 된다.

이를 방지하기 위해서는 실리카를 다량 외첨할 필요가 있으며, 이렇게 하면 확실한 유동성은 향상되어 고속 인쇄에서도 고품위, 고화질의 화상을 얻을 수 있지만, 실리카를 다량 외첨함으로써 광광체 상에 실리카가 부착되기 쉬워지고, 최악의 경우에는 광광체 상에 부착된 실리카가 필름형으로 응집되어 화상 결함을 발생시킨다.

또, 토너 표면에 실리카를 다량 부착시켜 토너 표면을 덮음으로써 하트 롤 정착시에 토너 입자끼리 응착되기 어려워져 정착성이 악화된다는 폐해를 발생시킨다.

본 발명에서는, 부피 밀도가 100g/l이며, BET 표면적이 100~250m²/g인 소수성 실리카를 사용함으로써 소량의 첨가로 토너에 충분한 유동성을 부여할 수 있고, 따라서 광광체로의 필리핑을 일으키지 않고 또 정착성도 해치지 않는다.

본 발명에서는 지금까지의 설명에서 명확히 나타난 바와 같이, 장가, 불경의 소수성 실리카를 사용함으로써 고속 인쇄에서도 토너는 충분한 유동성을 유지하고, 토너 보급시에도 양호한 대전 개지를 나타내며 바람직하게 토너 비산이 발생하지 않는 고품위, 고화질의 인쇄 화상을 얻을 수 있다.

이상의 특성은 표면 처리제로 헥사메틸디실라잔, 아미노실란 및/또는 환상 실라잔을 사용한 소수성 실리카에서 가장 현저하게 나타난다. 이와 같은 소수성 실리카로는 RA-200HS(니폰아에로질(주)), TG-820F(카본, 스페셜티, 케미컬즈, 잉크) 등이 있다.

이러한 외부 첨가제의 입자 직경은 토너 직경의 1/3 이하인 것이 바람직하고, 1/10 이하인 것이 특히 바람직하다. 또, 이러한 외부 첨가제는 상이한 평균 입자 직경의 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또, 실리카의 사용 비율은 토너에 대해 통상 0.05~5중량%, 바람직하게는 0.1~3중량%이다.

본 발명의 정전하 화상 현상용 토너를 2성분 현상 방식에서 사용하는 경우, 다음에 나타난 바와 같은 캐리어를 사용할 수 있다.

캐리어의 코어제는 통상의 2성분 현상 방식에 사용되는 철분, 마그네사이트, 페라이트 등을 사용할 수 있지만, 그 중에서도 실비중(true specific gravity)이 낮고 고저항이며 환경 안정성이 우수하고 구형(球形)으로 만들기 쉽기 때문에 유동성이 양호한 페라이트 또는 마그네사이트가 바람직하게 사용된다. 코어제의 형상은 구형, 부정형 등 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 평균 입경은 일반적으로 10~500μm이지만, 고해상도의 화상을 인쇄하기 위해서는 30~80μm이 바람직하다.

또 이러한 코어제를 피복하는 코팅 수지로는 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리마크, 알로나트릴, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알콜, 폴리비닐부티랄, 폴리염화비닐, 폴리비닐카바졸, 폴리비닐에테르비닐케톤, 염화비닐/소산비닐 공중합체, 스티렌/아크릴 공중합체, 오가노실록산 결합으로 이루어지는 스트레이트실리콘 수지 또는 그 변성품, 불소 수지, (메타)아크릴 수지, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 페놀 수지, 아미노 수지, 멜라민 수지, 벤조퀴아닌 수지, 우리아 수지, 아미도 수지, 에폭시 수지, 마크릴폴리올 수지 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 특히 실리콘 수지, 불소 수지, (메타)아크릴 수지가 대전 안정성, 피복 강도 등이 우수하여 보다 바람직하게 사용할 수 있다. 즉 본 발명에서 사용되는 수지 피복 캐리어는 코어제로 페라이트 또는 마그네사이트를 사용하고, 실리콘 수지, 불소 수지, (메타)아크릴 수지 중에서 선택되는 1종 이상의 수지로 피복된 수지 피복 캐리어인 것이 바람직하다.

본 발명의 정전하 화상 현상용 토너는 20m/분 이상, 또한 30m/분 이상의 하트 롤 정착 속도로 화상을 형성시키는 고속기에 바람직하게 사용할 수 있고, 특히 45m/분 이상의 하트 롤 정착 속도와 같은 더욱 고속기인 경우에도 충분한 저온 정착성과 한 오프셋 저항성이 얻어진다.

실시예

이하, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그리고, 다음에서 조성표 내의 수치는 "중량부"를 나타낸다.

일정 하중 압출형 세라믹 레오미터의 특징은 피스톤 단면적 1cm², 실린더 압력 0.98MPa, 다이 길이 1mm, 다이 홈 직경 1mm, 측정 개지 온도 50°C, 승온 속도 6°C/min, 시료 중량 1.5g의 조건으로 행하였다.

처음에 토너를, 조제할 때 사용한 바인더 수지의 함성예를 하기에 나타낸다.

그리고, 각 함성예에서 얻어진 폴리에스테르 수지를 테트라히드로푸란(THF)에 용해시키고, 여과하여 얻어진 THF 가용성 성분의 분자량을 측정하였다.

분석에는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)법을 이용하여 표준 폴리스티렌에 의해 작성한 검량선(檢量線)으로부터 분자량을 산출하였다.

(직쇄상 폴리에스테르 A-1의 합성)

테레프탈산 : 664중량부

에틸렌글리콜 : 150중량부

폴리옥시메틸렌-(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 632중량부

상기 재료를 교반기, 콘덴서, 온도계를 세트한 2리터 4구 플라스크에 넣고, 질소 가스 분위기에서 4중량부의 테트라부틸티타네이트를 첨가하고, 탈수 촉합에 의해 생성한 물을 제거하면서 240℃에서 15시간 동안 상압에서 반응시켰다. 그후 순차로 감압하여 5mmHg로 반응을 계속하였다. 반응은 ASTM E28-517에 준하는 연화점에 의해 추적하고 연화점이 85℃에 도달했을 때 반응을 종료하였다. 얻어진 폴리에스테르 분자량은 중량 평균 분자량을 M_w , 수 평균 분자량을 M_n 으로 했을 때, M_w : 4500, M_w/M_n : 2.10이고, T_g : 62℃, T_{fb} : 69℃, $T_{1/2}$: 83℃, T_{end} : 88℃, 산가는 4. DSC 측정법에 의한 T_g 는 47℃이었다.

(직쇄상 폴리에스테르 A-2의 합성)

테레프탈산 : 664 중량부

폴리옥시프로필렌-(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 688중량부

에틸렌글리콜 : 150중량부

상기 재료를 사용하여 직쇄 폴리에스테르 A-1과 동일하게 합성을 행한 결과, 분자량은 M_w : 8600, M_w/M_n : 2.8, T_g : 73℃, T_{fb} : 83℃, $T_{1/2}$: 95℃, T_{end} : 102℃, 산가 : 9.8, T_g : 59℃의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 A-3의 합성)

테레프탈산 : 332중량부

이소프탈산 : 332중량부

폴리옥시프로필렌-(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 460중량부

폴리옥시메틸렌-(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 210중량부

에틸렌글리콜 : 130중량부

글리세린 : 30중량부

상기 재료를 사용하여 직쇄상 폴리에스테르 A-1과 동일하게 합성을 행한 결과, 분자량은 M_w : 15000, M_w/M_n : 3.8, T_g : 79℃, T_{fb} : 95℃, $T_{1/2}$: 119℃, T_{end} : 129℃, 산가 : 3.5, T_g : 65℃의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 B-1의 합성)

테레프탈산 : 664중량부

에틸렌글리콜 : 150중량부

네오펜틸글리콜 : 166중량부

트리메틸올프로판 : 80중량부

상기 재료를 교반기, 콘덴서, 온도계를 세트한 2리터 4구 플라스크에 넣고, 질소 가스 분위기에서 4중량부의 테트라부틸티타네이트를 첨가하고, 탈수 촉합에 의해 생성한 물을 제거하면서 240℃에서 10시간 동안 상압에서 반응시켰다. 그후 순차로 감압하여 5mmHg로 반응을 계속하였다. 반응은 ASTM E28-517에 준하는 연화점에 의해 추적하고 연화점이 145℃에 도달했을 때 반응을 종료하였다. 얻어진 가교-폴리에스테르의 THF 불용분은 0.3%, THF 가용분의 분자량은 M_w : 155000, M_w/M_n : 30.30이고, T_g : 74℃, T_{fb} : 106℃, $T_{1/2}$: 141℃, T_{end} : 152℃, 산가는 3.3, DSC 측정법에 의한 T_g 는 61℃이었다. THF 불용분은 합성한 수지 분말 T_g 를 전용 머지에 취하고, THF를 용매로 속소레이팅 환류 장치로 8시간 환류시킴으로써 구하였다.

(가교 폴리에스테르 B-2의 합성)

테레프탈산 : 498중량부

이소프탈산 : 166중량부

폴리옥시프로필렌-(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 550중량부

에틸렌글리콜 : 150중량부

트리메틸올프로판 : 80중량부

상기 재료를 사용하여 가교 폴리에스테르 B-1과 동일하게 합성을 행한 결과, THF 불용분은 0.7%, THF 가용분의 분자량은 M_w : 222000, M_w/M_n : 38.80이고, T_g : 83℃, T_{fb} : 117℃, $T_{1/2}$: 160℃, T_{end} : 175℃, 산가는 4.9, DSC 측정법에 의한 T_g 는 64℃인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 B-3의 합성)

- 테레프탈산 : 332중량부
- 이소프탈산 : 266중량부
- 트리메리트산 : 115중량부
- 폴리옥시프로필렌 - (2,2) - 2,2 - 비스(4 - 히드록시페닐)프로판 : 688중량부
- 에틸렌글리콜 : 150중량부

상기 재료를 사용하여 가교 폴리에스테르 B-1과 동일하게 합성을 행한 결과, THF 불용분은 9.8%, THF 가용분의 분자량은 M_w : 114000, M_w/M_n : 400이고, T_g : 81°C, T_{fb} : 120°C, $T_{1/2}$: 165°C, T_{end} : 178°C, 산가 : 10.8, DSC 측정법에 의한 T_g 는 53°C의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 B-4의 합성)

- 테레프탈산 : 332중량부
- 이소프탈산 : 232중량부
- 트리메리트산 : 154중량부
- 폴리옥시프로필렌 - (2,2) - 2,2 - 비스(4 - 히드록시페닐)프로판 : 688중량부
- 에틸렌글리콜 : 150중량부

상기 재료를 사용하여 가교 폴리에스테르 B-1과 동일하게 합성을 행한 결과, THF 불용분은 37%, THF 가용분의 분자량은 M_w : 82500, M_w/M_n : 19.10이고, T_g : 87°C, T_{fb} : 138°C, $T_{1/2}$: 138°C, T_{end} : 217°C, 산가 : 14.1, DSC 측정법에 의한 T_g 는 59°C의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 B-5의 합성)

- 테레프탈산 : 332중량부
- 이소프탈산 : 332중량부
- 폴리옥시프로필렌 - (2,2) - 2,2 - 비스(4 - 히드록시페닐)프로판 : 550중량부
- 에틸렌글리콜 : 185중량부
- 트리메틸올프로판 : 65중량부

상기 재료를 사용하여 가교 폴리에스테르 B-1과 동일하게 합성을 행한 결과, THF 불용분은 0.3%, THF 가용분의 분자량은 M_w : 85900, M_w/M_n : 27.40이고, T_g : 70°C, T_{fb} : 101°C, $T_{1/2}$: 128°C, T_{end} : 136°C, 산가 : 6.4, DSC 측정법에 의한 T_g 는 59.8°C의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 B-6의 합성)

- 테레프탈산 : 664중량부
- 폴리옥시프로필렌 - (2,2) - 2,2 - 비스(4 - 히드록시페닐)프로판 : 688중량부
- 에틸렌글리콜 : 125중량부
- 트리메틸올프로판 : 80중량부

상기 재료를 사용하여 가교 폴리에스테르 B-1과 동일하게 합성을 행한 결과, THF 불용분은 0.3%, THF 가용분의 분자량은 M_w : 172000, M_w/M_n : 31.40이고, T_g : 78°C, T_{fb} : 136°C, $T_{1/2}$: 157°C, T_{end} : 168°C, 산가 : 5.2, DSC 측정법에 의한 T_g 는 65°C의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(실시예 1)

《토너의 제조》

- 직쇄 폴리에스테르 A-1 : 18중량부
- 가교 폴리에스테르 B-1 : 72중량부
- 카본 블랙
- 블랙 펄즈 460(카본 : 스페셜티 케미칼즈 : 잉크 제조) : 5중량부
- 디환식 방향족 탄화수소 함유량 : 12ppm 이하
- 대전 제어제(정(+), 대전 제어제)
- 본토론 N-04(오리엔트가쿠고교(주) 제조) : 2중량부
- 왁스
- 정제 카르나우바 왁스 No. 1(산가 : 5, 세라리카 NODA(주) 제조) : 3중량부

상기 재료를 헨셀 믹서로 혼합하여 2층 혼련기로 혼련한다. 이와 같이 하여 얻은 혼련물을 분쇄, 분급하여 제척 평균 입자 직경 10.1 μ m의 토너 원체(原體)를 얻었다.

얻어진 토너 원체 100중량부와 실리카 HDK3050P(와타케미카루즈(주)) 1중량부를 헨셀 믹서로 혼합한 후, 체로 쳐서 토너 a를 얻었다.

동일하게 하며, 표 1-1, 표 1-2의 배합으로 토너 a(실시예 1)~m(실시예 13) 및 y(비교예 1)~bb(비교예 4)를 얻었다.

〈강제 탈기 처리 전하 제어제(처리 CCA)의 제조〉

표 2의 배합들을 한셀 믹서로 혼합하고 3L 용량의 가열 니더 개방 시스템으로 강제 탈기 처리하면서, 약 200℃의 수지 온도로 1시간 혼합 처리하였다. 그후, 약 120℃의 수지 온도로 낮추고, 다시 30분간 혼합 처리한 후 꺼내고, 냉각 후 로트프렉스로 약 2mm 이하의 입자 직경까지 거칠게 분쇄하여 강제 탈기 처리 전하 제어제의 조분쇄물(처리 CCA(1)~(처리 CCA(4))을 얻었다.

이것을 사용하며 실시예 1과 동일한 방법에 의해 표 1-1, 표 1-2의 배합으로 토너 n(실시예 14)~x(실시예 24) 및 cc(비교예 5)를 제조하였다.

그리고, 착색제는 실시예 21 및 24를 제외하고 블랙 필조 460, 5종량부를 사용하였다.

실시예 21에서는 다환식 방향족 탄화수소 함유량이 15ppm인 카본 블랙, 5종량부를 사용하였다.

또, 실시예 24에서는 카본 블랙 대신 착색제로 자성 분말(BL-200, 티탄고교 제조), 60종량부를 사용하였다.

〈현상제의 조정〉

또, 표 1-1, 표 1-2에 도시한 비와 같이, 상기 토너 3종량부와 캐리어(실리콘 수지 피복 페라이트 캐리어) 97종량부를 혼합 교반하여 현상제(a+x)~(cc+x)를 조정하였다.

그리고, 실시예 24의 토너에 대해서는 캐리어와 혼합하지 않고 그대로 자성 성분 현상제로 하였다.

(표 1~1)

배합표

배	사 1 시 (A)	사 2 시 (B)	WAX	사 3 시 (CCA)	외부 환경	기타	배합 비율	비율	비율
배 1	사 1 시 A-1 10 부	사 2 시 B-1 72 부	사 3 시 C-1 3 부	N-04 2 부	HDK3050EP		10.1 μm	b	x
배 2	사 1 시 A-1 56 부	사 2 시 B-3 54 부	사 3 시 C-1 3 부	N-04 2 부	HDK3050EP		9.8 μm	b	x
배 3	사 1 시 A-2 56 부	사 2 시 B-2 54 부	사 3 시 C-1 3 부	N-04 2 부	HDK3050EP		10.0 μm	c	x
배 4	사 1 시 A-2 36 부	사 2 시 B-3 54 부	사 3 시 C-1 3 부	N-04 2 부	HDK3050EP		10.2 μm	d	y
배 5	사 1 시 A-2 63 부	사 2 시 B-4 27 부	사 3 시 C-1 3 부	N-04 2 부	HDK3050EP		10.4 μm	e	x
배 6	사 1 시 A-2 38 부	사 2 시 B-2 54 부	사 3 시 C-1 3 부	E-84 2 부	HDK3050EP		10.1 μm	f	y
배 7	사 1 시 A-2 36 부	사 2 시 B-2 54 부	사 3 시 C-1 3 부	N-04 2 부	HDK3050EP		10.1 μm	g	x
배 8	사 1 시 A-2 36 부	사 2 시 B-2 54 부	사 3 시 C-1 3 부	N-04 2 부	HDK3050EP		9.8 μm	h	x
배 9	사 1 시 A-2 36 부	사 2 시 B-2 54 부	사 3 시 C-1 3 부	N-04 2 부	HDK3050EP		10.2 μm	i	x
배 10	사 1 시 A-2 35 부	사 2 시 B-2 52 부	사 3 시 C-1 3 부	N-04 2 부	HDK3050EP	WAX A-3 1 부	10.3 μm	j	x
배 11	사 1 시 A-2 36 부	사 2 시 B-2 54 부	사 3 시 C-1 3 부	P-51 2 부	HDK3050EP		9.9 μm	k	x
배 12	사 1 시 A-2 36 부	사 2 시 B-2 54 부	사 3 시 C-1 3 부	N-04 1.5 부 P-51 0.5 부	HDK3050EP		10.2 μm	l	x
배 13	사 1 시 A-3 45 부	사 2 시 B-1 45 부	사 3 시 C-1 3 부	N-04 2 부	HDK3050EP		9.7 μm	m	x

[표 4-2]

배합표

구분	제1수치 (A)	제2수치 (B)	WAX	제3수치 (CCA)	제4수치 (D)	제5수치 (E)	제6수치 (F)	제7수치 (G)	제8수치 (H)	제9수치 (I)	제10수치 (J)	제11수치 (K)	제12수치 (L)	제13수치 (M)	제14수치 (N)	제15수치 (O)	제16수치 (P)	제17수치 (Q)	제18수치 (R)	제19수치 (S)	제20수치 (T)	제21수치 (U)	제22수치 (V)	제23수치 (W)	제24수치 (X)	제25수치 (Y)	제26수치 (Z)	제27수치 (AA)	제28수치 (AB)	제29수치 (AC)	제30수치 (AD)	제31수치 (AE)	제32수치 (AF)	제33수치 (AG)	제34수치 (AH)	제35수치 (AI)	제36수치 (AJ)	제37수치 (AK)	제38수치 (AL)	제39수치 (AM)	제40수치 (AN)	제41수치 (AO)	제42수치 (AP)	제43수치 (AQ)	제44수치 (AR)	제45수치 (AS)	제46수치 (AT)	제47수치 (AU)	제48수치 (AV)	제49수치 (AW)	제50수치 (AX)	제51수치 (AY)	제52수치 (AZ)	제53수치 (BA)	제54수치 (BB)	제55수치 (BC)	제56수치 (BD)	제57수치 (BE)	제58수치 (BF)	제59수치 (BG)	제60수치 (BH)	제61수치 (BI)	제62수치 (BJ)	제63수치 (BK)	제64수치 (BL)	제65수치 (BM)	제66수치 (BN)	제67수치 (BO)	제68수치 (BP)	제69수치 (BQ)	제70수치 (BR)	제71수치 (BS)	제72수치 (BT)	제73수치 (BU)	제74수치 (BV)	제75수치 (BW)	제76수치 (BX)	제77수치 (BY)	제78수치 (BZ)	제79수치 (CA)	제80수치 (CB)	제81수치 (CC)	제82수치 (CD)	제83수치 (CE)	제84수치 (CF)	제85수치 (CG)	제86수치 (CH)	제87수치 (CI)	제88수치 (CJ)	제89수치 (CK)	제90수치 (CL)	제91수치 (CM)	제92수치 (CN)	제93수치 (CO)	제94수치 (CP)	제95수치 (CQ)	제96수치 (CR)	제97수치 (CS)	제98수치 (CT)	제99수치 (CU)	제100수치 (CV)	제101수치 (CW)	제102수치 (CX)	제103수치 (CY)	제104수치 (CZ)	제105수치 (DA)	제106수치 (DB)	제107수치 (DC)	제108수치 (DD)	제109수치 (DE)	제110수치 (DF)	제111수치 (DG)	제112수치 (DH)	제113수치 (DI)	제114수치 (DJ)	제115수치 (DK)	제116수치 (DL)	제117수치 (DM)	제118수치 (DN)	제119수치 (DO)	제120수치 (DP)	제121수치 (DQ)	제122수치 (DR)	제123수치 (DS)	제124수치 (DT)	제125수치 (DU)	제126수치 (DV)	제127수치 (DW)	제128수치 (DX)	제129수치 (DY)	제130수치 (DZ)	제131수치 (EA)	제132수치 (EB)	제133수치 (EC)	제134수치 (ED)	제135수치 (EE)	제136수치 (EF)	제137수치 (EG)	제138수치 (EH)	제139수치 (EI)	제140수치 (EJ)	제141수치 (EK)	제142수치 (EL)	제143수치 (EM)	제144수치 (EN)	제145수치 (EO)	제146수치 (EP)	제147수치 (EQ)	제148수치 (ER)	제149수치 (ES)	제150수치 (ET)	제151수치 (EU)	제152수치 (EV)	제153수치 (EW)	제154수치 (EX)	제155수치 (EY)	제156수치 (EZ)	제157수치 (FA)	제158수치 (FB)	제159수치 (FC)	제160수치 (FD)	제161수치 (FE)	제162수치 (FF)	제163수치 (FG)	제164수치 (FH)	제165수치 (FI)	제166수치 (FJ)	제167수치 (FK)	제168수치 (FL)	제169수치 (FM)	제170수치 (FN)	제171수치 (FO)	제172수치 (FP)	제173수치 (FQ)	제174수치 (FR)	제175수치 (FS)	제176수치 (FT)	제177수치 (FU)	제178수치 (FV)	제179수치 (FW)	제180수치 (FX)	제181수치 (FY)	제182수치 (FZ)	제183수치 (GA)	제184수치 (GB)	제185수치 (GC)	제186수치 (GD)	제187수치 (GE)	제188수치 (GF)	제189수치 (GG)	제190수치 (GH)	제191수치 (GI)	제192수치 (GJ)	제193수치 (GK)	제194수치 (GL)	제195수치 (GM)	제196수치 (GN)	제197수치 (GO)	제198수치 (GP)	제199수치 (GQ)	제200수치 (GR)	제201수치 (GS)	제202수치 (GT)	제203수치 (GU)	제204수치 (GV)	제205수치 (GW)	제206수치 (GX)	제207수치 (GY)	제208수치 (GZ)	제209수치 (HA)	제210수치 (HB)	제211수치 (HC)	제212수치 (HD)	제213수치 (HE)	제214수치 (HF)	제215수치 (HG)	제216수치 (HH)	제217수치 (HI)	제218수치 (HJ)	제219수치 (HK)	제220수치 (HL)	제221수치 (HM)	제222수치 (HN)	제223수치 (HO)	제224수치 (HP)	제225수치 (HQ)	제226수치 (HR)	제227수치 (HS)	제228수치 (HT)	제229수치 (HU)	제230수치 (HV)	제231수치 (HW)	제232수치 (HX)	제233수치 (HY)	제234수치 (HZ)	제235수치 (IA)	제236수치 (IB)	제237수치 (IC)	제238수치 (ID)	제239수치 (IE)	제240수치 (IF)	제241수치 (IG)	제242수치 (IH)	제243수치 (II)	제244수치 (IJ)	제245수치 (IK)	제246수치 (IL)	제247수치 (IM)	제248수치 (IN)	제249수치 (IO)	제250수치 (IP)	제251수치 (IQ)	제252수치 (IR)	제253수치 (IS)	제254수치 (IT)	제255수치 (IU)	제256수치 (IV)	제257수치 (IW)	제258수치 (IX)	제259수치 (IY)	제260수치 (IZ)	제261수치 (JA)	제262수치 (JB)	제263수치 (JC)	제264수치 (JD)	제265수치 (JE)	제266수치 (JF)	제267수치 (JG)	제268수치 (JH)	제269수치 (JI)	제270수치 (JJ)	제271수치 (JK)	제272수치 (JL)	제273수치 (JM)	제274수치 (JN)	제275수치 (JO)	제276수치 (JP)	제277수치 (JQ)</
----	-------------	-------------	-----	---------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	------------------

[丑2]

강제 탈기 처리 전하 제어제(처리 CCA)의 배합

예	처리 수지 (A)	처리 수지 (B)	CCA
처리 CCA(1)	카르디우바-24부 A-2	카르디우바-36부 B-2	N-04 40부
처리 CCA(2)	카르디우바-24부 A-2	카르디우바-36부 B-2	P-51 40부
처리 CCA(3)	— — —	카르디우바-60부 B-1	N-04 40부
처리 CCA(4)	— — —	카르디우바-80부 B-2	N-04 40부

그리고 표 1-1, 표 1-2, 표 2 중에서,

- * 카르디우바-왁스 : 정제 카르디우바-왁스 No. 1(산가 5, 세라리카-NODA(주) 제조)
- * NPS-9210 : 고급 지방족 알콜(니폰세이로(주) 제조)
- * 비스플-550P : 폴리프로필렌 왁스(산요가세이(주) 제조)
- * 사플 H-1 : 피셔트름슈-왁스(사플(주) 제조)
- * 왁스 4 : 상기 화학식 [왁스 4]
- * N-04 : 본토론 N-04(오리엔트가가쿠교(주) 제조)
- * E-84 : 본토론 E-84(오리엔트가가쿠(주) 제조 살리실산 금속 착체)
- * P-51 : 본토론 P-51(오리엔트가가쿠(주) 제조 4급 암모늄염)

(화학식 (1-1)의 화합물)

- * TP-415 : 호도가마가가쿠교(주) 제조 4급 암모늄염

(화학식 (2-1)의 화합물)

- * HOK3050EP : 왓카제마카루즈(주) 제조 소수성 실리카

표면 처리제 : 이미노실리콘오일

부피 밀도 115g/l, BET 표면적 130m²/g

- * RA-200HS : 니폰세이로(주) 제조 소수성 실리카

표면 처리제 : 헥사메틸디실라잔 및 이미노실리콘

부피 밀도 40g/l, BET 표면적 140m²/g

- * TB-820F : 카봇-스페셜티-케미칼즈-잉크 제조 소수성 실리카

표면 처리제 : 헥사실라잔

부피 밀도 40g/l, BET 표면적 210m²/g

- * 캐리어 x : 실리콘 수지 피복 페라이트 캐리어

- * 캐리어 y : 마크로폴리올 수지 피복 페라이트 캐리어

- * * : 다환식 방향족 탄화수소 함유량이 15ppm 이상인 것은 불행

하다.

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 토너에 대하여 일정 하중 압출형 제관식 레오미터에 의해 점도 특성을 측정하고, QSC 측정법에 의해 유관 전이점을 측정하였다.

또, 토너 유동성의 지표로 상기 위해 외관 밀도를 측정하였다. 외관 밀도는 수치가 클수록 유동성이 양호한 토너라는 것을 나타낸다.

외관 밀도는 구라모차-가가쿠키제마사쿠조 제조의 부피 비중 측정기를 사용하여 하기의 순서로 측정하였다.

① 높이 0.5mm인 체에 통과시킨 토너를 각도 40°의 로트에 통과시켜 내경 22mm, 길이 80mm, 용적 30cm³의 용기에 조용히 낙하시킨다.

② 용기로부터 토너가 남치면 30초간 가만히 둔다.

③ 그 동안에 토너가 용기 내부에 가라앉아 토너의 상면이 용기 상단부보다 낮아지면 다시 상기의 방법으로 토너를 유입시킨다.

④ 다시 토너가 용기로부터 넘쳤을 때 용기 상면으로부터 솟아오른 부분을 용기 상면과 동일한 높이가 되도록 깎아낸다.

⑤ 최종적으로 용기 내에 남은 토너의 중량을 측정하고, 이를 용기의 용적으로 나눔으로써 구하였다.

표 30에 측정 결과를 나타낸다.

또, 각 토너 중의 아닐린, 트리부틸아민, 몰리브덴, 다환식 방향족 탄화수소 함유량의 측정치, 및 계산치를 마찬가지로 표 30에 나타냈다.

토너 중의 아닐린, 트리부틸아민 함유량은 가스 크로마토그래피에 의한 헤드 스페이스 분석(Head Space Analysis)법(150℃, 60분)에 의해 정량(定量)하였다. 몰리브덴, 다환식 방향족 탄화수소 함유량은 각각 몰리브덴 함유 전하 제어제의 사용량 및 카본 블랙 중의 다환식 방향족 탄화수소 함유량으로부터의 계산치이다.

[표 3]

토너 물성표

제	T _g ℃	T _{fb} ℃	T _{1/2} ℃	T _{end} ℃	T _g ℃	아닐린 ppm	TGA ppm	No. mg/kg	밀도 g/cm ³
스파제 1	82.2 (68.5)	88.4 (95.5)	118.1 (126.0)	122.2 (130.0)	57.5	15	—	—	0.50
스파제 2	63.6 (69.5)	97.8 (103.8)	134.0 (140.6)	143.5 (146.5)	53.2	13	—	—	0.50
스파제 3	71.3	97.8	125.3	133.3	61.0	12	—	—	0.50
스파제 4	72.0	96.8	123.3	132.8	60.8	16	—	—	0.50
스파제 5	72.3 (79.0)	96.5 (104.2)	115.1 (122.8)	125.1 (132.0)	58.8	12	—	—	0.50
스파제 6	70.8	97.3	125.0	132.9	60.8	—	—	—	0.50
스파제 7	72.4	99.0	127.1	135.5	62.5	14	—	—	0.50
스파제 8	69.6	98.0	126.3	134.5	60.0	13	—	—	0.49
스파제 9	71.1	97.3	125.2	133.0	63.8	12	—	—	0.50
스파제 10	74.0	99.5	127.5	135.6	63.5	13	—	—	0.50
스파제 11	71.0	97.6	124.8	134.8	61.0	—	210	—	0.50
스파제 12	71.5 (77.0)	98.4 (105.9)	126.2 (133.2)	135.2 (143.1)	60.5	11	170	—	0.50
스파제 13	73.0	96.7	120.2	129.2	62.9	17	—	—	0.50
스파제 14	72.3	98.6	123.5	135.2	62.0	2	—	—	0.50
스파제 15	71.8 (76.9)	97.8 (104.9)	125.2 (132.5)	133.8 (140.0)	62.3	1	—	—	0.50
스파제 16	70.6	98.3	124.5	135.8	62.2	1	—	—	0.52
스파제 17	69.5	95.6	123.8	133.8	61.9	1	—	2400	0.50
스파제 18	71.0 (77.1)	97.8 (104.5)	125.8 (133.6)	136.8 (143.6)	62.0	—	25	—	0.50
스파제 19	71.5	96.9	125.3	135.6	61.8	1	—	—	0.49
스파제 20	69.0 (75.2)	96.6 (103.2)	124.8 (132.0)	134.0 (142.7)	62.0	2	—	—	0.50
스파제 21	71.5	98.6	126.8	136.8	62.5	1	—	—	0.52
스파제 22	73.0 (79.0)	102.5 (107.8)	131.5 (138.7)	140.8 (146.8)	60.5	2	—	—	0.50
스파제 23	72.5 (78.5)	102.8 (108.5)	132.0 (138.8)	141.5 (147.0)	60.4	1	—	3400	0.52
스파제 24	71.5	97.8	125.5	135.6	62.0	1	—	—	0.50
스파제 1	72.6 (78.2)	82.2 (88.5)	93.8 (101.1)	101.0 (108.5)	58.5	16	—	—	0.50
스파제 2	68.2 (74.7)	117.5 (123.0)	141.3 (148.6)	150.1 (156.8)	64.7	14	—	—	0.50
스파제 3	69.5 (75.1)	108.5 (116.6)	137.3 (145.6)	143.0 (151.5)	63.0	17	—	—	0.50
스파제 4	72.5 (78.8)	106.3 (112.5)	140.1 (146.8)	145.3 (152.9)	62.0	15	—	—	0.50
스파제 5	82.5 (87.2)	116.0 (123.1)	157.5 (163.5)	172.8 (177.1)	63.2	1	—	—	0.50

일정 하중 압축형 세관식 레오미터의 측정 조건 ;

- 피스톤 단면적 1cm²
- 실린더 압력 0.98MPa
- 다이 길이 1mm, 다이 홀 직경 1mm
- 측정 개시 온도 50℃
- 승온 속도 6℃/min. ()내는 승온 속도 10℃/min에서의 측정치
- 치료 중량 1.5g의 조건으로 행하였다.

TBA : 트리부틸아민

Mo : 몰리브덴

(오프셋 발생 온도)

실시예 6 및 실시예 24 이외는 시판되는 레이저 빔 프린터(셀렌 감광체, 담체) 개조기(改造機)를 사용하여 A4지에 폭 2cm, 길이 20cm의 마형 미정착 화상 샘플을 작성하고, 하기 시양의 히트 롤 정착 유닛을 사용하여 핫 오프셋 현상의 유무를 확인하였다.

실시예 6은 시판되는 레이저 빔 프린터(OPC 감광체) 개조기를 사용하여 동일한 미정착 화상 샘플을 작성하여 평가를 하였다.

실시예 24는 시판되는 자성 1정분 방식 프린터 개조기를 사용하여 동일한 미정착 화상 샘플을 작성하여 평가를 하였다.

[표 4]

정착 조건

	조건 1	조건 2
용제	1분화 메틸렌	1분화 에탄올
용액 농도	HIV 실리온	HIV 실리온
도포식 직경	5.0mm	5.0mm
도포식 길이	37.0mm	37.0mm
승온 속도	1.5℃/s	2.5℃/s
상/하롤롤의 압력	8mm	1.0mm
롤러 이동 속도	0.0mm/s.e.c	0.0mm/s.e.c

오프셋 발생 온도는 정착 화상 샘플을 관찰하고 눈으로 오프셋 현상이 확인되는 온도로 하였다.

(박리 정착 강도)

상기 시판되는 특사기 개조기로 오프셋 저항 시험과 동일한 미정착 화상을 얻었다.

이것을 표 4의 조건 2에서 정착 온도를 바꿔 정착시켰다.

미 정착 화상에 맨딩 테이프(스미트모스리메우, B10)를 일정 압력으로 붙인 후 일정 방향으로부터 일정 속도로 박리시켰다.

박리 정착 강도는 다음의 식으로 계산되는 화상 농도 잔존 비율로 판정하였다. 화상 농도는 마크베스 화상 농도계 R0~918로 측정하였다.

박리 정착 강도 시험 잔존 비율 = 박리 시험후 화상 농도 / 박리 시험전 화상 농도

박리 정착 강도로는 잔존 비율 80% 이상으로 실용상 문제가 없는 수준으로 하고 그 최저 온도를 박리 정착 개시 온도로 하였다.

(마찰 정착 강도)

박리 정착 강도 시험과 동일하게 정착시킨 정착 화상을 사용하고, 회전형(杼廻型) 마찰 견고도 시험기(마찰지, 와트만 머지 No. 42, 하중 500g, 마찰 조작 120스트로크)에 의해 마찰하였다.

마찰 정착 강도는 다음의 식으로 계산되는 화상 농도 잔존 비율로 판정하였다. 화상 농도는 마크베스 화상 농도계 R0~918로 측정하였다.

마찰 정착 강도 시험 잔존 비율 = 마찰 시험후 화상 농도 / 마찰 시험전 화상 농도

마찰 정착 강도로는 잔존 비율 80% 이상으로 실용상 문제가 없는 수준으로 하고 그 최저 온도를 마찰 정착 개시 온도로 하였다.

이상의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

오프셋 개시 온도, 정착 개시 온도

예	오프셋 개시 온도 °C (조건 1)	오프셋 개시 온도 °C (조건 2)	부착 정착 개시 온도 °C (조건 2)	1차 중화 개시 온도 °C (조건 2)
신시예 1	180	>200	135	135
실시예 2	>200	>200	120	120
실시예 3	185	>200	135	130
실시예 4	195	>200	135	135
실시예 5	190	>200	135	130
신시예 6	195	>200	145	145
실시예 7	200	>200	135	130
실시예 8	200	>200	135	130
실시예 9	175	200	150	150
실시예 10	180	>200	145	145
신시예 11	195	>200	135	130
실시예 12	195	>200	135	135
실시예 13	175	200	145	150
실시예 14	195	>200	135	130
실시예 15	195	>200	135	130
신시예 16	200	>200	135	130
실시예 17	200	>200	130	130
신시예 18	>200	>200	135	130
신시예 19	195	>200	135	135
실시예 20	200	>200	130	130
실시예 21	200	>200	135	130
실시예 22	>200	>200	140	140
실시예 23	>200	>200	140	135
신시예 24	195	>200	140	135
비교예 1	120	140	100	105
비교예 2	>200	>200	165	165
비교예 3	>200	>200	160	180
비교예 4	>200	>200	155	155
비교예 5	>200	>200	175	170

(인쇄 테스트)

시판되는 레이저 빔 프린터(셀렌 감광체 탑재)를 사용하여 연속 프린트에 의한 인쇄 품질을 평가하는 등 시예, 현상제의 대전량을 측정하였다.

실시예 16은 시판되는 프린터(DPC 감광체)를 사용하여 동일한 평가를 실시하였다.

그리고, 대전량은 별도로 오프 대전량 측정기로 측정하였다. 화상 농도는 마크베스 농도계 RD-918로 측정하고, 바탕지 오염은 백지부 농도로부터 프린트 전의 백지 농도를 빼서 구하였다.

연속 프린트 시의 토너의 보급은 셀리카 첨가 후의 토너를 기구의 보급 토너용 호퍼에 충전함으로써, 연속 프린트시에 자동으로 행해지도록 하였다.

실시예 24의 토너에 대해서는, 시판되는 자성 1성분 현상용 프린터를 개조하여 시험을 행하였다. 대전량에 대해서는 각 인쇄 매수마다 토너를 현상 장치 내부로부터 채취하여 토너 캐리어(실리콘 수지 피복 페라이트 캐리어) 57.5(중량비)로 디벨로퍼를 제작하여 다른 2성분 현상제와 동일하게 측정하였다.

(토너 비산량)

50KP(5만매) 인쇄 후 및 100KP(10만매) 인쇄 후의 기구 내부를 관찰하여 감광체, 현상 장치 주변부 등에 비산 토너에 의한 오염이 거의 없는 경우를 ○, 약간 오염이 발생한 경우를 △, 심한 오염이 발생한 경우를 ×로 하였다.

(감광체 필리밍)

100KP(10만매) 인쇄 후의 감광체의 표면을 관찰하고, 감광체 표면에 실리카의 필리밍이 전혀 관찰되지 않는 경우를 ○, 약간 부착이 발생한 경우를 △로 하였다.

이상의 평가 결과를 표 6-1, 표 6-2에 나타낸다.

[표 6-1]

평가 결과

계	대진량				화상농도				비탄지 오염				인상		감광체 필리밍 100K
	초기	10K	50K	100K	초기	10K	50K	100K	초기	10K	50K	100K	50K	100K	
원사예 1	20	20	19	20	1.4	1.4	1.4	1.4	○	○	○	△	○	△	△
원사예 2	18	19	20	21	1.5	1.5	1.4	1.4	△	○	○	△	△	△	△
원사예 3	18	18	17	19	1.5	1.5	1.6	1.4	○	○	○	△	○	△	△
원사예 4	20	21	19	20	1.4	1.4	1.4	1.4	○	○	○	△	○	△	△
원사예 5	18	19	19	20	1.5	1.4	1.4	1.4	○	○	○	△	○	△	△
원사예 6	24	25	25	25	1.6	1.6	1.6	1.6	○	○	○	△	○	△	△
원사예 7	23	23	23	24	1.3	1.3	1.3	1.3	○	○	○	△	○	△	△
원사예 8	17	17	18	19	1.5	1.5	1.5	1.5	○	○	○	△	○	△	△
원사예 9	19	17	18	18	1.5	1.5	1.5	1.5	○	○	○	△	○	△	△
원사예 10	22	22	21	21	1.3	1.3	1.4	1.4	○	○	○	△	○	△	△
원사예 11	15	14	13	12	1.6	1.6	1.6	1.7	○	○	○	△	○	△	△
원사예 12	17	17	17	17	1.5	1.5	1.5	1.5	○	○	○	△	○	△	△
원사예 13	18	18	17	17	1.5	1.5	1.5	1.5	○	○	○	△	○	△	△

[표 6-2]

평가 결과

계	대진량				화상농도				비탄지 오염				인상		감광체 필리밍 100K
	초기	10K	50K	100K	초기	10K	50K	100K	초기	10K	50K	100K	50K	100K	
원사예 14	20	20	21	22	1.3	1.5	1.5	1.4	○	○	○	○	○	○	△
원사예 15	20	20	21	21	1.3	1.6	1.5	1.4	○	○	○	○	○	○	○
원사예 16	19	19	20	20	1.6	1.6	1.6	1.5	○	○	○	○	○	○	○
원사예 17	23	23	23	22	1.3	1.3	1.3	1.6	○	○	○	○	○	○	○
원사예 18	15	14	13	13	1.6	1.6	1.6	1.7	○	○	○	○	○	○	△
원사예 19	20	20	19	19	1.6	1.6	1.6	1.5	○	○	○	○	○	○	○
원사예 20	17	18	18	20	1.6	1.6	1.5	1.5	○	○	○	○	○	○	○
원사예 21	19	19	18	18	1.6	1.6	1.5	1.4	○	○	○	△	○	△	○
원사예 22	19	19	20	20	1.5	1.5	1.6	1.5	○	○	○	○	○	○	○
원사예 23	19	19	19	19	1.6	1.6	1.6	1.6	○	○	○	△	○	△	○
원사예 24	15	14	13	13	1.4	1.5	1.5	1.5	○	○	○	○	○	○	○
원사예 25	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
원사예 26	16	17	18	19	1.5	1.5	1.5	1.4	○	○	○	△	○	△	△
원사예 27	18	18	18	19	1.5	1.5	1.5	1.4	○	○	○	△	○	△	△
원사예 28	17	18	18	19	1.6	1.5	1.5	1.4	○	○	○	△	○	△	△
원사예 29	22	22	21	21	1.3	1.3	1.4	1.4	○	○	○	○	○	○	○

그리고, 표 6-1, 표 6-2 중의 각 항목의 설명은 다음과 같다.

*비교예 1은 초기부터 약 오프셋이 발생하였기 때문에 중지.

*대진량 : $\mu\text{C}/\text{g}$.

*비탄지 오염 평가: ○: 0.01 미만, △: 0.01~0.03 미만, ×: 0.03 이상

*토너 비산: 50KP(5만매) 인쇄 후 및 100KP(10만매) 인쇄 후 눈으로 관찰

○: 비산 거의 없음

△: 약간 비산에 의한 오염이 발생

× 심한 비산이 발생

표 3, 표 5, 표 6-1, 표 6-2로부터 명확히 나타난 바와 같이, 유출 개시 온도가 70~105℃이고, 유출 종료 온도가 120~144℃인 토너는 저온 정착성과 한 오프셋 저항성을 양립시키고, 특히 정착 속도가 20m /분을 넘는 고속의 정전 화상 현상 장치에서, 우수한 정착 강도를 발휘한다.

비교예 1에서는 유출 종료 온도가 본 발명에서 규정하는 범위를 밑도는 결과가 된다. 이 토너는 정착 강도 및 콜드 오프셋 저항성이 우수하지만, 한 오프셋 저항성이 대폭 저하된다.

한편, 비교예 3에서는 유출 개시 온도가 본 발명에서 규정하는 범위를 웃도는 결과가 된다. 이 토너는 한 오프셋 저항성 및 강인성이 우수하지만, 콜드 오프셋 저항성 및 정착 강도는 저하된다. 특히 고속으로 정착되는 경우에는 높은 정착 온도가 필요하게 된다.

이형제는 종래 공지된 것으로 충분한 성능이 얻어지지만, 그 중에서도 고급 지방산 에스테르 화합물 및 / 또는 지방족 알콜 화합물을 주성분으로 하는 이형제를 사용한 토너는, 특히 고속으로 정착이 행해지는 장치에서 그 사표 발트성으로 인해 정착 후의 화상과 중미의 박리성이 양호하고, 한 오프셋 저항성에 크게 기여한다. 또, 이러한 이형제를 사용한 경우, 정착 화상 표면의 마찰 계수가 작아지고 내마모성이 향상되기 때문에, 고속으로 중미가 반응되는 경우에도 부재로의 색 전이 및 화상의 마모가 적어져 양호한 인쇄 품질을 유지할 수 있다.

피셔트룰수 왁스를 사용한 경우도 동일한 효과가 얻어졌다.

또, 현미경에 의한 관찰에서, 이러한 이형제는 폴리에스테르 수지에 대한 분산성이 양호하고, 분산 불량에 기인하는 토너 비산도 감소한다.

본 발명의 효과

본 발명의 정전하 화상 현상을 토너 및 이것을 사용한 화상 형성 방법에 의하면, 폭 넓은 정착 속도, 특히 고속으로 현상 및 정착이 행해지는 용도로, 보다 광범위한 온도 영역에서 양호한 정착 특성, 오프셋 저항성이 얻어지며 또한 정착 화상의 내마모성, 내박리성이 우수하다. 또, 충분한 역학적 강도를 가지기 때문에 현상 장치 내에서의 캐리어와의 마찰에 견디며, 스펙트 캐리어 및 토너 비산을 발생시키지 않고 바람에 없는 고농도, 고품위의 인쇄 화상을 안정되게 얻을 수 있다.

(5) 청구의 범위

청구항 1

폴리에스테르 수지, 착색제 및 이형제를 함유하며 이루어지는 토너로서, 상기 토너의 일정 하중 압출형 세관식 레오미터에 의한 유출 개시 온도(Tf)가 70℃~105℃, 유출 종료 온도(Tend)가 120℃~144℃인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지가

(A) 일정 하중 압출형 세관식 레오미터에 의한 Tf/2가 70℃~130℃이고, 유리 전이점(Tg)이 45℃~75℃인 직쇄상 또는 가교 구조를 가지는 제1 수지

(B) 일정 하중 압출형 세관식 레오미터에 의한 Tf/2가 130℃~210℃이고, 유리 전이점(Tg)이 45℃~75℃인 가교 구조를 가지는 제2 수지

의 혼합물인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 수지(A)와 제2 수지(B)의 중량 비율이 (A)/(B)=1/9~9/1인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제1 수지(A)와 제2 수지(B)의 일정 하중 압출형 세관식 레오미터에 의한 Tf/2법 용융 온도를 각각 Tf/2(A), Tf/2(B)로 했을 때,

$$20^{\circ}\text{C} \leq \text{Tf}/2(\text{B}) - \text{Tf}/2(\text{A}) \leq 120^{\circ}\text{C}$$

인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제1 수지(A)의 GPC에서의 중량 평균 분자량(Mw)이 3000~50000, Mw/Mn이 8 이하이고, 상기 제2 수지(B)의 THF 가용분의 Mw가 100000~400000, Mw/Mn이 10 이상인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 미형제가 고급 지방산 에스테르 화합물, 지방족 알콜 화합물 및/또는 피셔트리슈 왁스를 주성분으로 하는 왁스인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 착색제가 카본 블랙이고, 상기 카본 블랙 중의 다환식 방향족 탄화수소 함유량이 15ppm 이하인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 8

제1항에 있어서,

전하 제어제를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 9

제8항에 있어서,

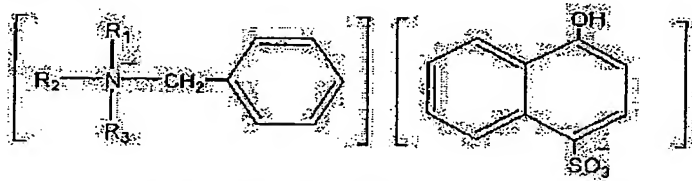
상기 전하 제어제로 니그로신계 염료 및/또는 4급 암모늄염 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 10

제9항에 있어서,

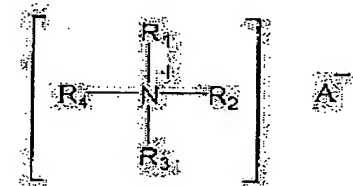
상기 4급 암모늄염 화합물이 하기의 일반식 1 또는 2 또는 3으로 나타내어지는 화합물 중에서 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

[일반식 1]



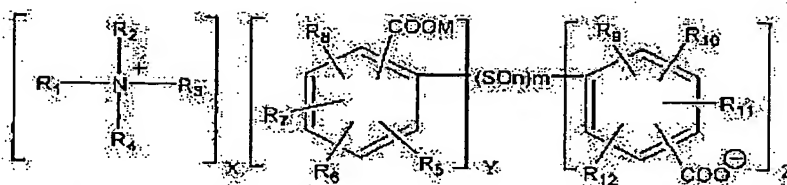
(식 중에서, R₁~R₃는 C₁H₅ 기를 나타내며, 단, n은 1~10의 정수를 나타내고, 또 R₁~R₃는 동일하거나 상이할 수도 있음)

[일반식 2]



(식 중에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~22개의 알킬기, 또는 알케닐기, 탄소수 1~20개의 비치환 또는 치환 방향족기, 탄소수 7~20개의 아릴킬기를 나타내고, A⁻는 클리브덴산 음이온, 또는 황스텐산 음이온, 클리브덴 또는 황스텐 원자를 포함하는 헤테로클리브산 음이온을 나타냄)

[일반식 3]



(식 중에서, m은 1, 2 또는 3을 나타내고, n은 0, 1 또는 2를 나타내며, R은 수소 원자 또는 1개의 금속 이온이고, X 및 Z는 1 또는 2를 나타내고, Y는 0 또는 1을 나타내며, 또한 X=1일 때 Y=1, Z=1이 되고,

X=2일 때 Y=0, Z=2가 되며, R₁~R₆는 수소, 탄소수 1~30의 직쇄상 또는 분기된 포화 또는 불포화 알킬기, 탄소수 1~4의 알킬실렌기, 일반식 $(-C_2 \sim 5 \text{의 알킬렌} - O)_n - R$ (단, R은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 아실기이며, n은 1~10의 정수임)로 나타내어지는 폴리알킬옥실렌기를 나타내고, R₁, R₂, R₃, R₄는 수소, 또는 탄소수 1~30의 직쇄상 또는 분기된 포화 또는 불포화 알킬기, 또는 일반식 $(-CH_2 - CH_2 - O)_n - R$ (단, R은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 아실기이며, n은 1~10의 정수임)로 나타내어지는 옥시에틸기, 또한 탄소수 5~12의 단핵 또는 다핵 지환식 잔기(殘基), 단핵 또는 다핵 방향족 잔기 또는 방향 지방족 잔기를 나타냄).

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 토너 중의 휘발성 아민 화합물의 함유량이 150ppm 이하인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 휘발성 아민 화합물이 아닐린 및/또는 트리부틸아민이고, 토너 중의 아닐린 함유량 10ppm 이하이며, 트리부틸아민 함유량이 150ppm 이하인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 토너 중의 불리벤덴 함유량이 5000mg/kg 이하인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 14

제1항에 있어서,

부피 밀도가 100g/l 이하이고, BET 표면적이 100~250m²/g인 소수성 실리카를 추가로 토너 표면에 부착시킨 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 소수성 실리카가 헥사메틸디실라잔, 아미노실란 및/또는 환상 실라잔으로 표면 처리된 실리카인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 16

제1항에 있어서,

착색제로 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 17

제1항에 있어서,

캐리어로 실리콘 수지, 불소 수지, (메타)아크릴 수지 중에서 선택되는 1종 이상의 수지로 피복된 수지 피복 지성 캐리어를 사용하는 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 18

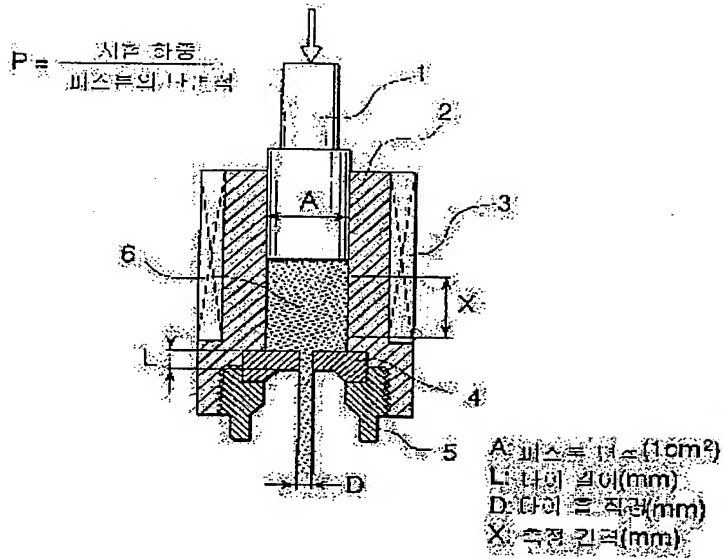
제1항에 따른 정전하 화상 현상용 토너를 사용하여 그 정착 속도가 20m/분 이상의 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

청구항 19

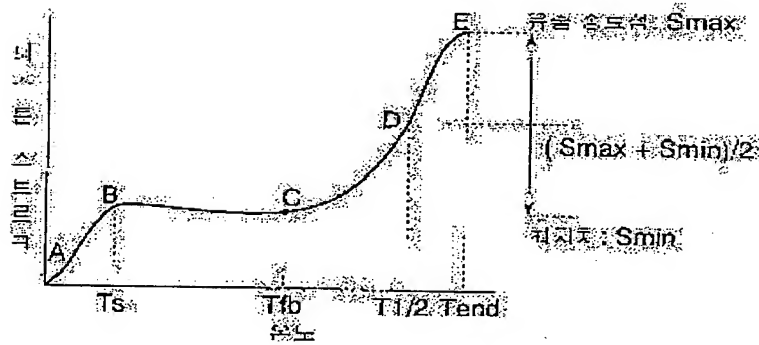
제1항에 따른 정전 화상 현상용 토너를 사용하여 그 정착 속도가 30m/분 이상인 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

도면

도면1



도면2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.